Postverlagsort Dresden

BAND 94 JANUAR 1941 HEFT 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

UNIVERSITY OF HAWAII
JUN 3 1941
LIBRARY

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Kgl. ungarischen Pázmány Péter Universität Budapest (Ungarn).

Gróh, J. (Budapest, Ungarn), Untersuchungen über die Serumproteine mit besonderer Rücksicht auf die Blutgruppen. (Zusammenfassende Mitteilung) (mit 5 Abb.) 1

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln (Dir.: Prof. Dr. Wintgen).

Hacker, W. (Köln-Lindenthal), Die Konzentrationsänderung in Elektrolytlösungen bei der Filtration durch Kollodiummembranen (mit 7 Abb.) 11

Aus dem Institut für Zucker-Industrie, Physikalische Abteilung, zu Berlin.

Spengler, O., und **H. Hirschmüller** (Berlin), Hilfsmittel bei der Teilchenzählung im Spalt-Ultramikroskop (mit 2 Abb.) . 29

Aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Breslau (Direktor: Prof. Dr.-Ing. Böning).

Böning, P. (Breslau), Raumladungen und Spannungsverteilung in Isolierstoffen (mit 13 Abb.) 31

Aus dem Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn.

Kleber, W. (Bonn), Die Grenzen der Kossel-Stranski'schen Theorie des Kristallwachstums. Bemerkungen zu der Abhandlung von D. Balarew: „Der disperse Bau der festen Systeme II" 39

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Åbo-Akademie, Åbo (Finnland).

Ekwall, P., und **L. G. Lindblad** (Åbo, Finnland), Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen. IV. Die Hydroxylionenaktivität der Natriumlauratlösungen bei 20° (mit 7 Abb.) 42

Aus dem Institut für Chemische Technologie, Chalmers Tekniska, Högskola Göteborg (Schweden).

Hedvall, J. A., G. Bergström und **G. Cohn** (Göteborg, Schweden), Untersuchungen über die Photoaktivität fester Stoffe, IX. (mit 1 Abb.) 57

Skaupy, F. (Berlin-Lichterfelde), Eine Beziehung zwischen der Temperaturstrahlung weißer Oxyde und dem Photoeffekt an sensibilisierten Metalloberflächen (mit 2 Abb.) 65

Aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Vierjahresplan-Institut an der Technischen Hochschule Berlin (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs).

Wachholtz, F., und **W. K. Asbeck** (Berlin), Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Viskosität bei hohen Schubspannungen und definierten Schergeschwindigkeiten, II. (mit 26 Abb.) 66

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie, Breda (Holland).

Bredée, H. L. (Breda, Holland), Zur Frage der mizellaren oder makromolekularen Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates (mit 1 Abb.) 81

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.

Schramek, W. (Dresden), Bemerkungen zu der Abhandlung von H. L. Bredée über das Thema „Zur Frage der mizellaren oder makromolekularen Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates" 93

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.

Lieser, Th. (Halle), Bemerkungen zu der Abhandlung von H. L. Bredée über das Thema „Zur Frage der mizellaren oder makromolekularen Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates“ 96

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Aus dem Hauptlaboratorium der Aschaffenburger Zellstoffwerke A. G., Pirna.

Höpner, Th. (Pirna), Gegenwartsprobleme der Holzchemie 98

Referate:

I. Grenzschichtforschung 106
II. Film- und Fadenforschung 108
III. Kolloidforschung 109
IV. Methoden, Apparate und Analyse 111
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 112
VI. Biochemie und Medizin 113
VII. Technische Kolloidforschung 117

Bücherbesprechungen:

Wagner, K. W., Operatorenrechnung nebst Anwendungen in Physik und Technik 126
Schaefer, H., Elektrophysiologie. In zwei Bänden. I. Band: Allgemeine Elektrophysiologie 126
Die Methoden der Fermentforschung. Herausgegeben von Prof. Dr. E. Bamann-Tübingen und Prof. Dr. K. Myrbäck-Stockholm 126
Ziegelmayer, W., Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen. 2. Aufl. 127
Balanyi, D., O. Gerngroß, H. Gnamm, W. Graßmann, K. H. Gustavson, H. Loewe, F. Mecke, W. Mensing, A. Miekeley, L. Pollak, G. Schuck, Th. Seiz, Mineralgerbung und andere nicht rein pflanzliche Gerbungsarten 127
Gefriertaschenbuch. 2. Aufl. 128
Herrera, A. L., Bulletin du Laboratoire de Plasmogenie. Tome I. 1932—1940 128

Patent-Teil

Waeser, Dr.-Ing. B. (Strausberg bei Berlin), Neuere Patente über synthetische organische Pflanzenschutzmittel 128

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Elöd, E., und Th. Schachowskoy, Über die Einwirkung von Palatinechtfarbstoffen auf die Kollagensubstanz.
Metcalf, W. V., Über die Theorien des osmotischen Druckes.
Fröhlich, P., und L. Gombay, Die negativ polarisierte Emission der Gelatine-Farbstoff-phosphore.
Schmidt, W. J., Polarisationsoptische Erforschung des Zahnbeins. II. Teil.
Lüppo-Cramer, Chemisch erzeugte Keime im Jodsilber.
Waeser, B., Neuere Patente über synthetische organische Pflanzenschutzmittel. 2. Teil.
Boedeker, Karl, Lösungen mit anomaler Zähigkeit.
Mischung, H., Lichtabsorption der Gelatine-Farbstoffphosphore und das Beersche Gesetz.
Haller, R., Weitere Beiträge zur Kenntnis des Kongorubin.
Samec, M., Elektrodialyse und Elektrophorese in der Stärkeforschung.
Hüttig, Gustav F., Der Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind. I. Historische Grundlagen
Ostwald, Wo., Weiteres über die A. K.-Theorie der Elektrolyt-Koagulation schwach solvatisierter Hydrosole.
Angelescu, E., und T. Manolescu, Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, VI.
Grüning, W., Beobachtungen über die Scherelastizität an der Oberfläche von Suspensionen und Solen, insbesondere von Fibrinogenlösungen.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Berg, S., Untersuchungen über Teilchengrößen-Verteilung.
Wobser, R., und F. Müller, Über die innere Reibung von Gasen und Dämpfen und ihre Messung im Höppler-Viskosimeter usw.
Snellmann und Björnståhl, Einige Untersuchungen über Strömungsdoppelbrechung, I.
Snellmann und Björnståhl, Strömungsdoppelbrechungen bei einigen Pektinen, II.
Mühlberg, G., Beiträge zur Kenntnis des Korrosionsschutzes durch Anstrichfilme.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatl. Jedes Heft ist etwa 6–8 Bogen stark: ca. 25 Bogen = ca. 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

94. Band Januar 1941 Heft 1

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Kgl. ungarischen Pázmány Péter Universität Budapest (Ungarn).

Untersuchungen über die Serumproteine mit besonderer Rücksicht auf die Blutgruppen.

(Zusammenfassende Mitteilung.)

Von J. Gróh (Budapest, Ungarn). (Eingegangen am 4. Dezember 1940)

1. Auf dem Gebiete der Proteinforschung lassen sich zwei voneinander weitgehend getrennte Richtungen unterscheiden. Auf der einen Seite stehen die Chemiker, Physikochemiker und Kolloidchemiker mit ihren einwandfreien Versuchsmethoden und präzisen Apparaten; sie bemühen sich, den höchsten Grad der Exaktheit zu erreichen; mit ihrer Denkweise ist unvereinbar, auch einen einzigen unbekannten Faktor außeracht zu lassen. Auf der anderen Seite kämpfen mit einer ungeheuren Menge der „Unbekannten" die Biologen, Immunologen und Serologen; sie haben die Hoffnung aufgegeben, die strengste Exaktheit erreichen zu können; anderseits erhalten sie reichliche Belohnung durch die Sammlung von zahlreichen — wenn auch mehr empirischen als auf in jeder Hinsicht gesicherte Grundlagen gestellten, für die Medizin aber so sehr wertvollen Erfahrungen.

Das letzte Ziel ist jedenfalls, diese zwei Richtungen zur Begegnung zu bringen und miteinander derart zu vereinigen, daß die Exaktheit von der Seite der Chemiker und Physikochemiker auch auf die andere Seite übergreift. Leider können wir damit — in Anbetracht unseres heutigen Wissens — nicht so schnell rechnen. Wir sind ja auch in grundlegenden Fragen der chemischen Struktur der Proteinmolekel im Ungewissen, wie könnten wir dann die Hoffnung haben, z. B. die sogenannten biologischen Proteinreaktionen in ihren sämtlichen chemischen und physikalischen Beziehungen verstehen zu können; sie verlaufen ja — wie bekannt — im Organismus durch Einwirkung der kleinsten Mengen von „fremden" Eiweißstoffen mit unfehlbarer Regelmäßigkeit auch in solchen Fällen, wenn der Chemiker zwischen dem „fremden" und dem eigenen, zu analogen Funktionen berufenen Eiweißstoff des Versuchstieres bisher keinen wohl definierten Unterschied feststellen konnte. Man kann somit die Unzufriedenheit der Immunologen gegenüber manchen — zweifellos exakten, für sie aber unmittelbar wenig nutzbaren — Fortschritten der Forschung verstehen, obwohl nicht zu bezweifeln ist, daß sie sich manche, insbesondere kolloidchemische Ergebnisse zunutze machen könnten.

Die Forscher der Vererbungslehre hätten noch mehr Grund sich zu beklagen; nach ihrem Standpunkt werden ja die körperlichen und seelischen Eigenschaften des Neugeborenen durch den „Kompromiß" der aus wenigen Eiweißmolekeln bestehenden Gene der befruchteten Eizelle, also durch das chemische und kolloidchemische Verhalten von chemisch ganz verwandten Komplexen bestimmt.

Wir müssen also die Hoffnung, die exakte und die biologische Richtung der Proteinforschung vereinigen zu können, vorläufig aufschieben. Immerhin besteht aber die Möglichkeit, die zwei Richtungen wenigstens an manchen Stellen zu überbrücken. Darunter möchte ich verstehen, daß es — bevor die chemische Struktur der Proteinmoleküle in ihren Einzelheiten aufgeklärt wird — zum großen Nutzen dienen kann, die Unterschiede zwischen den chemisch nahestehenden, sich aber biologisch verschiedenartig verhaltenden Eiweißstoffen festzustellen und sowohl chemisch wie physikalisch möglichst zu erforschen.

2. Das Wesentliche und die Zweckmäßigkeit einer derartig kompromistischen Einstellung des Problems läßt sich am einfachsten an einem Beispiel erklären.

Die Proteine von gleicher biologischer Bestimmung (z. B. Serumalbumine, Muskelproteine usw.) sind bei den verschiedenen Tierarten sowohl in chemischem wie in physikalischem Sinne nahe verwandt. Daß sie aber doch nicht identisch sind und daß die zwischen ihnen bestehenden biologischen Unterschiede nicht unwesentlich sind, beweisen besonders deutlich die biologischen Reaktionen (Präzipitation und anaphylaktische Reaktion), auf deren Grund sich die tierische Herkunft der Proteine — wie bekannt — feststellen läßt (1). (Es läßt sich in dieser Weise aus den tausendjährigen Mumienresten unzweifelhaft bestimmen, ob sie von Menschen, Pferden

usw. stammen.) Wir können aber noch weitergehen: es können auch innerhalb derselben Tierart wesentliche Unterschiede zwischen den Proteinen von gleicher Bestimmung bestehen. Mit der Hämagglutinationsreaktion — also mit einer „biologischen" Reaktion — läßt sich innerhalb einiger Minuten ein recht gut definierter Unterschied zwischen den Serumglobulinen der verschiedenen Blutgruppen feststellen. Das Serumglobulin eines immunisierten Individuums ist wohl ein anderes Protein als das eines nicht immunisierten, und es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß das Serumglobulin bei jedem Individuum ebenso individuell ist wie z. B. die Haarfarbe oder der seelische Charakter.

Es ist nicht zu bezweifeln, daß sowohl im chemischen wie im physikalischen und kolloidchemischen, aber zugleich auch im biologischen Sinne eine nützliche Arbeit geleistet wird, wenn die Unterschiede zwischen den verwandten Proteinen mit den uns zur Verfügung stehenden exakten Methoden untersucht werden. Die Versuche, die ich mit meinen Mitarbeitern seit einigen Jahren ausgeführt habe und über deren Ergebnisse im folgenden — nach kurzer Anführung einiger einschlägiger Literaturangaben — zusammenfassend berichtet werden soll, wurden in diesem Sinne angestellt.

3. Es seien nur einige Arbeiten aus der Literatur herausgegriffen, deren Zweck mit dem in vorangehendem Abschnitt Gesagten dem Wesen nach übereinstimmt.

Obermayer und Willheim haben in dem Aminoindex der Serumproteine der Säugetiere und Vögel chrakteristische Unterschiede festgestellt (2).

H. D. Dakin und H. Dale finden (3), daß das kristallisierte Huhn- und Enten-Eialbumin — also chemisch recht verwandte Albumine — immunologisch nicht identisch sind, sondern sich als verschiedene Antigene verhalten. (Anaphylaktische Reaktion.) Die genannten zwei Forscher haben dieses abweichende Verhalten mit chemischen Vorgängen erklärt: Beide Albumine wurden mit Natronlauge „razemisiert", dann mit Schwefelsäure hydrolisiert und die einzelnen Aminosäuren wurden isoliert; einige von diesen wurden als optisch aktiv gefunden, während andere mehr oder minder razemisiert waren; merkwürdig ist dabei, daß sich in dieser Hinsicht zwischen den Aminosäuren der beiden verschiedenen Albumine wesentliche Unterschiede zeigten.

Dudley und Woodman konnten mit ähnlichen razemisierenden Methoden strukturelle Unterschiede in dem Aufbau des aus Kuh- und Schafmilch dargestellten Kaseins feststellen (4).

E. G. Schenk (5) hat zwischen den Globulinen der verschiedenen Tierarten, Tadokoro zwischen den Proteinen der weiblichen und männlichen Individuen ein und derselben Tierart chemische Unterschiede gefunden (6).

Aus dem biochemischen Institute der Universität in Budapest sind in den Jahren 1929—36 mehrere Arbeiten herausgekommen (7), die sich auf die Regelmäßigkeiten des Schwefelgehaltes der Blutproteine beziehen. Die Verfasser bestätigen die frühere Erfahrung anderer Forscher, daß der Eisengehalt des Hämoglobins bei Menschen, Pferden, Hornvieh, Katzen, Hunden gleich ist (0,33 Proz.). Dagegen zeigten sich in dem Schwefelgehalt bedeutsame Unterschiede. Auf 1 Atom Eisen entfallen bei der Katze 5 und beim Hornvieh 3 Schwefelatome. (Die Verhältnisse können also mit den Formeln FeS_5 bzw. FeS_3 ausgedrückt werden.) Beim Pferd ließ sich außer dem Verhältnis FeS_3 auch Fe_2S_5 feststellen. Bei den Hunden ergab sich die vom Gesichtspunkt der Vererbungslehre aus beachtenswerte Gesetzlichkeit, daß bei den rassereinen Hunden unabhängig von der Rasse nur das Verhältnis FeS_3 vorkommt (dasselbe wurde auch beim Fuchs- und Eselhämoglobin gefunden), während bei den nicht rassereinen Hunden verschiedene — von diesem abweichende — Verhältnisse auftreten. Bei dem Hämoglobin der Menschen ist das Verhältnis Fe:S von der Art der Blutgruppe abhängig: Bei der A- und B-Gruppe wurde Fe_2S_7 und bei der O-Gruppe Fe_4S_{13} für das Verhältnis der Fe- und S-Atome festgestellt.

Der Gegenstand von zahlreichen Untersuchungen war die Frage der Widerstandsfähigkeit des Hämoglobins gegenüber Alkalien, d. h. die sogenannte v. Krüger'sche Reaktion. Grundlegend ist dabei, daß das Hämoglobin durch Einwirkung von Alkalien in Hämin und Globin zerfällt und daß diese — mit Farbenänderung verlaufende und somit mit unbewaffneten Augen leicht wahrnehmbare — Reaktion bei verschiedenen Hämoglobinen mit verschiedener Geschwindigkeit verläuft. Und zwar benötigt diese Reaktion im alkalischen Medium mit einer Konzentration von 0,042 Normalität zu ihrem vollständigen Verlauf bei Menschenhämoglobin im Durchschnitt 0,73 Minuten, beim Hund 3,3, beim Kaninchen 21, beim Pferd 80, beim Meerschweinchen 137 Minuten und beim Hornvieh 24 Stunden (8). Nach eingehenden Untersuchungen wurden in dieser Weise vier verschiedene

Menschenhämoglobine beschrieben (9), die sich nicht nur in ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber Laugen, sondern auch in anderen Eigenschaften — wie in Kristallform, in Sauerstoffaffinität und teilweise auch im spektroskopischen Verhalten — unterscheiden (F. Haurowitz). Die von T. Tadokoro und seinen Mitarbeitern beschriebenen α-, β- und γ-Hämoglobine unterscheiden sich in ihrem isoelektrischen Punkt, im Drehungsvermögen, in ihren Lösungsverhältnissen und ferner in ihrem Histidin- und Lysingehalt (10). R. Brinkman und seine Mitarbeiter konnten auch die Methode der Ausbreitung auf Oberflächen erfolgreich zu derartigen Untersuchungen des Hämoglobins verwenden (11).

4. Die experimentelle Basis und der Leitfaden unserer eigenen Untersuchungen war das absorptions-photometrische Studium der Proteine, insbesondere der Serumproteine im ultravioletten Gebiet, das falls notwendig durch andere Untersuchungen ergänzt wurde.

Jede Proteinlösung zeigt im ultravioletten Gebiet eine selektive Absorption, deren Absorptionsmaximum im neutralen oder sauren Medium bei einem Wert von etwa 279 und ihr Absorptionsminimum bei 252 mμ liegt. In alkalischem Medium verschieben sich beide Werte nach längeren Lichtwellenlängen, und zwar bis zu den Werten von etwa 290 bzw. 272 mμ. Die Ursache dieser selektiven Absorption ist in dem Tyrosin- und Tryptophangehalt der Proteine zu suchen. Wird in einem Protein die Anzahl der Chromophorgruppen erhöht, so wird dadurch der Verlauf der Absorptionskurve in großem Maße beeinflußt. Eine solche Veränderung läßt sich mit Aldehyden, Ketonen (auch mit Zuckern), also mit solchen Verbindungen hervorrufen, die die NH_2-Gruppen zu $N = CH_2$-Gruppen verwandeln und neue Doppelbindungen zustande bringen; die letzteren, indem sie chromophore Gruppen sind, haben einen großen Einfluß auf den Verlauf der Absorptionskurven (12).

In großem Maße wird die Absorptionskurve beeinflußt — und zwar erhöht — durch die mit Alkalien hervorgerufene partielle Hydrolyse der Proteine. Dies wird mit der Dakin'schen Enolisationstheorie erklärt, nach der die Peptidbindungen durch die Einwirkung von Laugen enolisiert werden:

$$\text{—NH—CH(R)—CO—NH—} \rightarrow \text{—NH—C(R)=C(OH)—NH—}$$

Die Erhöhung der Absorptionskurven wird den in dieser Weise entstehenden Doppelbindungen als chromophoren Gruppen zugeschrieben(12).

Als wir die Erhöhung der Absorptionskurven durch Einwirkung von Laugen (kurz: „alkalische Erhöhung") näher untersucht haben, konnten wir feststellen, daß dieser Effekt beim Serumglobulin und Serumalbumin bereits in schwach alkalischer Lösung (0,1 n NaOH) und auch bei Zimmertemperatur (25° C) sehr erheblich ist (13). Infolgedessen haben wir im folgenden auf die Serumproteine besondere Rücksicht genommen.

5. Die Fraktionierung der Serumproteine und die Darstellung von chemisch möglichst homogenen Fraktionen war ein besonderer Gegenstand unserer Untersuchungen, bei denen uns die spektrophotometrische Methode von großem Nutzen war. Dies soll etwas näher erörtert werden, da die Fraktionierung der Serumproteine mit Ammoniumsulfat ein in jedem physiologischen und immunologischen Laboratorium recht oft angewandtes Verfahren ist.

Es seien die Verhältnisse an einigen Beispielen erklärt (14). Die Proteine eines Pferdeserums wurden in 6 Fraktionen auf die Weise zerlegt, daß 200 ccm des Serums nach Verdünnung mit 200 ccm Wasser mit so viel konzentrierter Ammoniumsulfatlösung versetzt wurden, daß eine bezüglich des Salzes bis 30 Proz. gesättigte Lösung entstand. Nachdem der Niederschlag abfiltriert worden war (1. Fraktion), haben wir die Lösung mit Ammoniumsulfat bis 40 Proz. gesättigt. So erhielten wir die 2. Fraktion. In ähnlicher Weise wurde auch die 3. Fraktion gefällt (50 Proz. Sättigung). Die 4., 5. und 6. Fraktion wurde in der Weise erhalten, daß in den entsprechenden Filtraten soviel Ammoniumsulfat aufgelöst wurde, daß bezüglich des Ammoniumsulfates bis 60, 70 bzw. 80 Proz. gesättigte Lösungen erhalten wurden. Die Absorptionskurven der einzelnen Fraktionen in ultraviolettem Licht stellt Fig. 1 dar. In dieser sind auf der Abszisse die Lichtwellenlängen und auf der Ordinate die Werte des Extinktionskoffizienten (ε) aufgetragen:

$$\varepsilon = \frac{1}{c\,d} \log \frac{I_0}{I}.$$

Hier bedeutet c den Proteingehalt (N. 6,25) in Proz., d die Schichtdicke in cm, I_0 die Intensität des einfallenden und I diejenige des durchfallenden Lichtes.

Es sei im Zusammenhang mit den Kurven der Fig. 1 erwähnt — und dies gilt für die Absorptionskurven jeder Proteinlösung —, daß es zweckmäßig ist, die Absorptionskurven nicht mit dem ε-Wert des Maximums, sondern mit der Niveaudifferenz zwischen dem Maximum und Minimum (ausgedrückt in Einheiten des Extink-

tionskoeffizienten) zu charakterisieren. Dieser Wert wird im folgenden mit $\Delta\varepsilon$ bezeichnet. Die $\Delta\varepsilon$-Werte sind deshalb charakteristischer, weil die Proteinlösungen sehr oft eine Opaleszenz zeigen, die sich durch Filtrieren nicht beseitigen läßt; infolgedessen wird die ganze Absorptionskurve in dem Koordinatensystem nach oben verschoben.

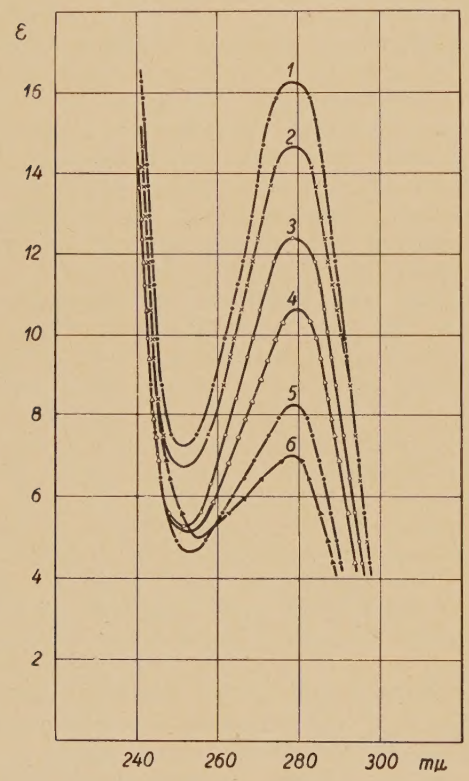


Fig. 1

Die $\Delta\varepsilon$-Werte der Kurven in Fig. 1 zeigen — wie zu ersehen ist — eine stetige Abnahme. Dies läßt sich — wenigstens in erster Annäherung — wie die Tabelle I zeigt, mit dem Tyrosin- und Tryptophangehalt der einzelnen Fraktionen erklären.

Tabelle I.

Nr. der Fraktion	$\Delta\varepsilon$	Tyrosin in Proz.	Tryptophan in Proz.
1	8,90	5,95	1,73
2	7,75	6,03	1,52
3	7,05	5,19	1,61
4	5,20	4,69	1,03
5	3,45	4,56	0,58
6	1,80	4,68	0,50

Der Umstand, daß der $\Delta\varepsilon$-Wert und der Tyrosin- und Tryptophangehalt der einzelnen Fraktionen einen stetigen Übergang zeigen, läßt letzten Endes vermuten, daß keine von den Fraktionen chemisch homogen ist, sondern eine jede ein Gemisch variierender Zusammensetzung von zwei oder mehreren Proteinen darstellt. Diese Erfahrung haben wir für eine deutliche Bestätigung der „Komponententheorie" von Sörensen angesehen, woraus wir zugleich folgern konnten, daß chemisch einheitlichere Fraktionen durch Fraktionierung von sehr verdünnten Serumlösungen dargestellt werden können.

Um zu prüfen, in welchem Maße die Fraktionierung der stärker verdünnten Seren vollständiger ist, haben wir Pferdeserum in zwei Teile geteilt, dann den einen Teil nach zweifacher, den anderen nach zwanzigfacher Verdünnung durch Zugabe von festem Ammoniumsulfat fraktioniert. Die Ergebnisse stellt die Tabelle II dar (15).

Tabelle II.

Sättigungsgrad des Ammonsulfats	2fach verdünntes Serum				20fach verdünntes Serum			
	Eiweißausbeute	Tyrosin	Tryptophan	$\Delta\varepsilon$	Eiweißausbeute	Tyrosin	Tryptophan	$\Delta\varepsilon$
Proz.	Proz.	Proz.	Proz.		Proz.	Proz.	Proz.	
0—30	46	5,81	3,26	10,30	18	5,84	3,71	10,75
30—40	9	5,02	2,93	8,30	24	5,85	3,58	10,60
40—50	22	4,17	2,16	5,00	16	4,56	2,43	4,00
50—60	18	4,37	1,34	4,25	31	3,94	1,90	3,95
60—70	5	3,00	0,68	1,20	11	3,88	1,09	2,60

Der Umstand, daß der Tyrosin- und Tryptophangehalt sowie der $\Delta\varepsilon$-Wert der beiden ersten Fraktionen bei den zwanzigfach verdünnten Seren größer ist als bei den weniger verdünnten Seren, beweist lebhaft den Vorteil der Verdünnung bei der Fraktionierung. Dafür spricht ferner auch die Tatsache, daß der Tyrosin- und Tryptophangehalt, sowie der $\Delta\varepsilon$-Wert der aus stärker verdünnten Lösungen gefällten beiden ersten Fraktionen nahezu gleich ist.

Mit Rücksicht auf diese Erfahrungen haben wir im folgenden die Fraktionierung an stark (20—50fach) verdünnten Seren ausgeführt.

6. Die ersten ausführlicheren Untersuchungen wurden mit Pferdeseren ausgeführt (15), und wir konnten vor allem feststellen, daß bei verschiedenen Pferden der Tyrosin- und Tryptophangehalt der aus stark verdünnten Seren mit $(NH_4)_2SO_4$ unter sonst gleichen Bedingungen gefällten Globulinfraktionen nicht gleich ist, sondern ohne Übergang eine sprunghafte Änderung zeigt. So haben wir den Tyrosingehalt in 8 Fällen zwischen 5,62 und 5,85 Proz. und in drei Fällen zwischen 4,78 und 4,94 gefunden; andererseits schwankte der Wert des Tryptophangehaltes in 9 Fällen zwischen 1,93 und 2,32 Proz. und in 3 Fällen zwischen 3,53 und 3,71 Proz. Ähnliche Gesetzmäßigkeiten zeigten sich auch in den $\Delta\varepsilon$-Werten.

Um für diese Erscheinungen eine Erklärung zu finden, haben wir daran gedacht, daß sie mit den Blutgruppen zusammenhängen. Es ließen sich leider die Art der Blutgruppen der untersuchten Pferde nachträglich nicht feststellen; übrigens sind die Verhältnisse in dieser Hinsicht bei den Pferden sehr verwickelt. Deshalb haben wir im folgenden die Proteinfraktionen des Menschenblutes untersucht, weil die Verhältnisse beim Menschen bezüglich der Blutgruppen viel mehr geklärt und — was für uns das wichtigste war — viel einfacher sind. Damit haben wir aber die systematische Untersuchung des Tyrosin- und Tryptophangehaltes der Proteinfraktionen aufgeben müssen, weil uns Menschenblut in so großem Maße, um diese beiden Bestandteile in den meistens sehr kleinen Mengen der Fraktionen bestimmen zu können, nur ausnahmsweise zur Verfügung stand. Wir haben deshalb unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die spektroskopische Untersuchung der Fraktionen gelenkt.

7. Die Ergebnisse der zahlreichen an Serumfraktionen des Menschenblutes ausgeführten Untersuchungen sollen — den Blutgruppen entsprechend geordnet — im folgenden zusammengefaßt werden (15, 16).

a) Bei der A- und B-Gruppe haben sich die auffallendsten Beziehungen bei denjenigen Globulinfraktionen ergeben, die aus stark verdünnten Seren durch Fällung mit $(NH_4)_2SO_4$ bei 30—40 Proz. Sättigung erhalten wurden. Es wurde der $\Delta\varepsilon$-Wert, sowie die bereits erwähnte „alkalische Erhöhung" dieser Fraktionen bestimmt. Zur Bestimmung der „alkalischen Erhöhung" haben wir die Proteinlösung mit gleicher Menge von 0,2 n Natronlauge versetzt und die Absorptionskurve sogleich aufgenommen. Die Aufnahme haben wir in der Regel nach 3 Tagen wiederholt. (Inzwischen stand die alkalische Lösung in einem Thermostaten bei 25 ° C.) So ließ sich die Erhöhung des Absorptionsmaximums, die — wie bereits erwähnt — „alkalische Erhöhung" genannt und mit Δ_{max} bezeichnet wird, bestimmen.

In dieser Weise haben wir die Globuline bei 23 Personen der A-Gruppe und bei 15 Personen der B-Gruppe untersucht. Die Ergebnisse können wir folgenderweise zusammenfassen: Bei der A-Blutgruppe ist der $\Delta\varepsilon$-Wert verhältnismäßig klein (im Durchschnitt 8,59), die alkalische Erhöhung ist dagegen erheblich (im Durchschnitt 2,26). Andererseits ist bei der B-Blutgruppe der $\Delta\varepsilon$-Wert verhältnismäßig groß (im Durchschnitt 10,12), dagegen die alkalische Erhöhung Null bzw. sehr gering (0,03). Alle diese Verhältnisse veranschaulichen die Kurven der Fig. 2.

Zwischen der A_1- und A_2-Blutgruppe, sowie zwischen den Geschlechtern ließen sich keine regelmäßigen Unterschiede nachweisen.

B. Bei der O-Blutgruppe zeigten sich entsprechend den Geschlechtern auffallende Unterschiede, die mit zwei verschiedenen Methoden nachgewiesen werden konnten.

Nach der einen Methode wird das Serum nach Verdünnung mit Ammoniumsulfat stufenweise bis 30, 40, 50, 60 und schließlich bis 80 Proz. gesättigt und somit in 5 Proteinfraktionen zerlegt. Wird auf der Abszisse der Grad der Sättigung und auf der Ordinate die alkalische Erhöhung der entsprechenden Fraktionen aufgetragen, so erhält man Kurven (Fig. 3), zwischen denen eine Reziprozität besteht. Solche vollständige Kurven hat G. Csermák (16) bei 2 Männern und bei 2 Frauen festgestellt; dies konnte K. Udvarhelyi im Falle von 4 Männern und 4 Frauen bestätigen (17). Außerdem hat Csermák die zwei ersten Punkte der Kurve (entsprechend der 30 bzw. 40proz. Sättigung) bei 12 Männern und 13 Frauen ermittelt; diese zwei Punkte ergeben — genau wie dies Fig. 3 zeigt — bei den Männern ohne Ausnahme absteigende und bei den Frauen ohne Ausnahme ansteigende Geraden.

Es sei hier erwähnt, daß die Serumfraktionen der O-Blutgruppe von den der A-Gruppe bezüglich der alkalischen Erhöhung stark abweichen. Während nämlich die alkalische Erhöhung der A-Gruppe ihren maximalen Wert

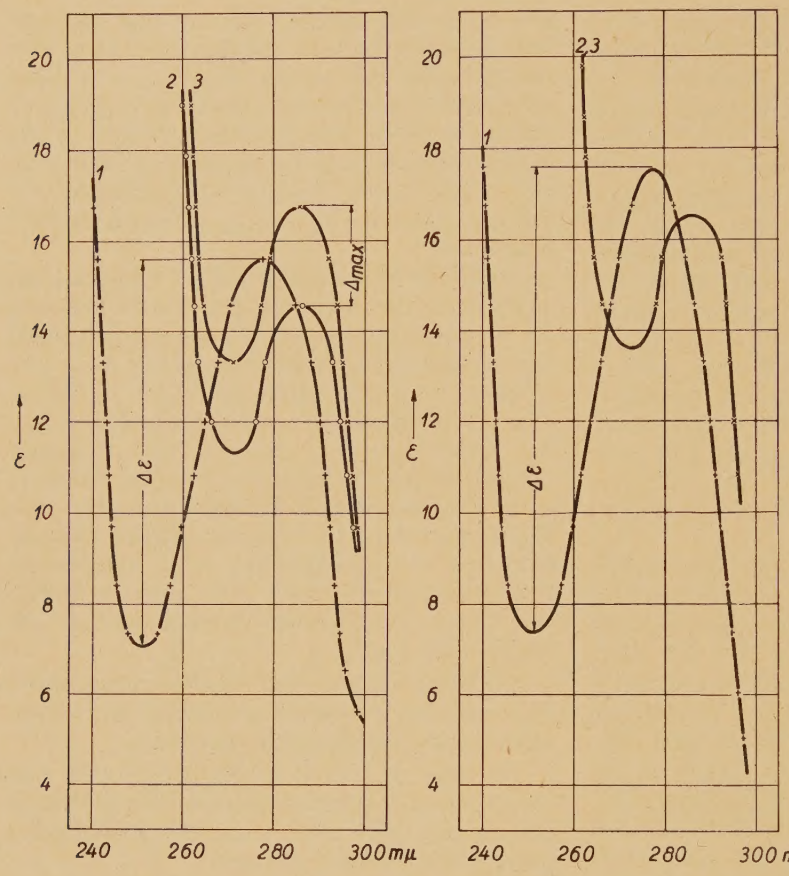


Fig. 2

Globuline der Blutgruppe A. $\Delta\varepsilon = 8{,}59$ $\Delta_{max} = 2{,}26$

Globuline der Blutgruppe B. $\Delta\varepsilon = 10{,}12$ $\Delta_{max} = 0{,}03$

1. Absorptionskurve in neutraler Lösung. — 2. Absorptionskurve in alkalischer Lösung. — 3. Absorptionskurve in alkalischer Lösung nach 3 tägigem Stehenlassen.

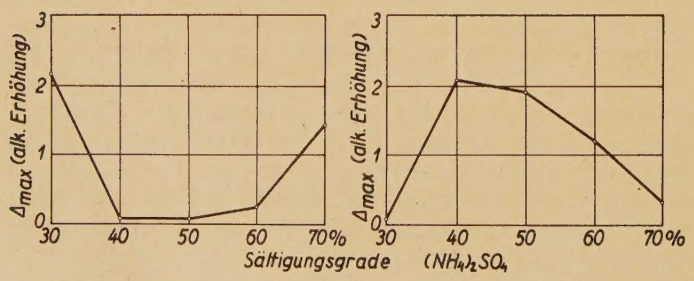


Fig. 3

Serumeiweißkörper der Männer. Serumeiweißkörper der Frauen.

unter den erwähnten Bedingungen innerhalb etwa zwei Stunden erreicht und nachher wenigstens 3 Tage lang konstant bleibt, zeigt die alkalische Erhöhung bei den Fraktionen der O-Gruppe innerhalb dieser Zeit eine große Veränderung; sie kann sogar auch einen negativen Wert erreichen. Auf diese Frage werden wir später (11. Abschnitt) noch zurückkommen, es sei aber bereits an dieser Stelle erwähnt, daß in der Fig. 3 auf der Ordinate die innerhalb drei Tagen (72 Stunden) erreichten maximalen Δ_{max}-Werte aufgetragen sind.

Noch deutlicher tritt der Unterschied zwischen den Geschlechtern bei der O-Gruppe zutage, wenn die alkalischen Erhöhungen bei denjenigen Proteinfraktionen (Euglobulinen) untersucht werden, die sich aus den stark verdünnten Seren durch kleine Mengen Essigsäure abscheiden lassen (18). Die alkalischen Erhöhungen dieser sogenannten essigsauren Euglobuline zeigt Fig. 4. Die auf Männer bezogene Kurve wurde aus den Durchschnittswerten von 14 Fällen erhalten; der größte, nach 72 Stunden erreichte Δ_{max}-Wert ist hier 1,5. Die auf Frauen bezogene Kurve ergab sich aus den Durchschnittswerten von 16 Fällen; der kleinste Δ_{max}-Wert ist nach 72 Stunden 2,7. (Beide Werte sind fast als Ausnahmen zu betrachten.)

C. Bei den Serumfraktionen der AB-Blutgruppe lassen sich in dem Absorptionsspektrum derart einfache und deutliche Gesetzmäßigkeiten — wie bei den anderen Gruppen — nicht feststellen. Der Verlauf der alkalischen Erhöhung ist von Fall zu Fall sehr verschieden, und es lassen sich ohne Zwang keine Gruppen feststellen. Gemäß der Geschlechter ließen sich ebenfalls keine Unterschiede nachweisen (19).

8. Eine ganze Reihe von Untersuchungen wurden mit den Serumglobulinen von normalen

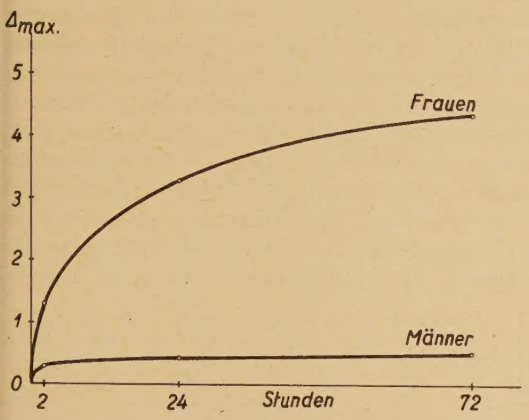


Fig. 4

und gegen Tetanus immunisierten Pferden in der Weise ausgeführt, daß die teilweise mit Ammoniumsulfat, teilweise mit Essigsäure gefällten Globulinfraktionen in ultraviolettem Licht in der bereits angegebenen Weise spektroskopisch untersucht wurden. Zwischen den normalen und immunisierten Sera ließen sich nur undeutliche Unterschiede nachweisen (20).

9. Nach der Feststellung der in den vorangehenden Abschnitten geschilderten experimentellen Tatsachen haben wir versucht, diese Erscheinungen etwas näher zu erklären. Unser erster Gedanke war, die festgestellten spektroskopischen Effekte auf die Wirkung der in den Seren vorhandenen Agglutinine zurückzuführen.

Es sei hier für diejenigen, die in Blutgruppenfragen weniger bewandert sind, kurz erwähnt, daß es üblich ist, die vier Blutgruppen der Menschen mit A_β, B_α, $O_{\alpha\beta}$, AB_0 zu bezeichnen. Die großen Buchstaben bedeuten eigentlich die roten Blutkörperchen und die Indizes beziehen sich auf die in dem Blutserum vorhandenen Agglutinine. Das α-Agglutinin agglutiniert die roten Blutkörperchen der A-Gruppe und das β-Agglutinin diejenigen der B-Gruppe. In dem Serum der O-Blutgruppe sind beide Agglutinine vorhanden (dies agglutiniert sowohl die A- wie die B-Blutkörperchen); dagegen enthält das Serum der AB-Blutgruppe keine Agglutinine.

Um die aufgeworfene Frage zu beantworten, haben wir dem A-Serum mittels der roten Blutkörperchen der B-Gruppe das β-Agglutinin entzogen. Dann haben wir das Serum — wie üblich — fraktioniert und die Globulinfraktionen spektroskopisch untersucht. Es ergab sich, daß das letztere — ebenso wie die entsprechende Fraktion des parallel untersuchten Serums, die also noch Agglutinin enthält — gleichfalls eine alkalische Erhöhung zeigt. Die alkalische Erhöhung der Globulinfraktion des A-Serums, die eine wesentliche und niemals fehlende Eigenschaft der A-Globuline ist und die nach dem angeführten einen wesentlichen Unterschied zwischen den A- und B-Globulinen darstellt, hört also durch die Entfernung des β-Agglutinins nicht auf. Es folgt daraus, daß der Unterschied in dem spektroskopischen Verhalten zwischen den A-Globulinen und den anderen Blutgruppen — wenigstens unmittelbar — nicht auf die Wirkung des β-Agglutinins zurückzuführen ist (16).

Daß aber zwischen den Agglutininen und dem spektroskopischen Verhalten der Proteinfraktionen doch ein Zusammenhang besteht, beweisen die Regelmäßigkeiten, die wir bei denjenigen Euglobulinen feststellen konnten, die aus sehr verdünnten Lösungen der Blutsera der O-Gruppe mit Essigsäure gefällt wurden. Ihre alkalische Erhöhung wurde bereits erwähnt, und die diesbezüglichen Versuchsergebnisse stellt graphisch Fig. 4 dar. Es ist aus den Kurven zu ersehen, daß diese Fraktionen der Frauen der O-Gruppe von dem Typ „A" sind, da sie eine große alkalische Erhöhung zeigen; dagegen gehören die ähnlichen Fraktionen der Männer derselben Gruppe dem „B"-Typ an, sie zeichnen sich nämlich durch eine geringe alkalische Erhöhung aus. Bei beiden Geschlechtern haben wir den α- und β-Agglutinintiter sowohl bei den ursprünglichen nativen Seren wie bei den zu spektroskopischen Untersuchungen angewandten essigsauren Euglobulinfraktionen bestimmt. Es hat sich herausgestellt, daß sich von den zwei verschiedenen Agglutininen in dem essigsauren Euglobulin der Frauen vorwiegend das β- und in dem der Männer vorwiegend das α-Agglutinin angehäuft hat. Die essigsaure Euglobulinfraktion der Frauen der O-Gruppe gehört somit nicht nur nach ihrem spektroskopischen Verhalten, sondern auch nach ihrem Agglutiningehalt zum „A"-Typ; und ähnlicherweise ist das gleiche Euglobulin der Männer der O-Gruppe sowohl nach seinem spektroskopischen Verhalten wie nach seinem Agglutiningehalt dem „B"-Typ zuzuordnen (18). (Es wurde bereits erwähnt, daß das Serum der A-Gruppe β- und das der B-Gruppe α-Agglutinin enthält.)

Es war naheliegend, daran zu denken, daß die Unterschiede zwischen den Geschlechtern der O-Blutgruppe mit den im Serum vorhandenen Sexualhormonen zusammenhängen. Obwohl zugleich der Einwand auftaucht, warum sich dann keine Unterschiede bezüglich der Geschlechter bei den entsprechenden Fraktionen der A- und B-Gruppe zeigen, hat sich trotzdem der nach-

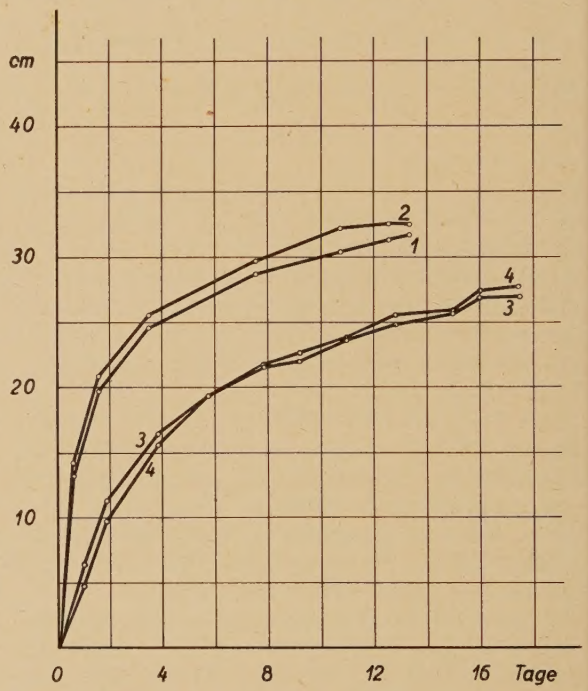
folgende Versuch (18) als lohnend erwiesen: Aus den weiblichen und männlichen Sera der O-Gruppe wurde nach starker Verdünnung die bereits öfters erwähnte Euglobulinfraktion mit Essigsäure gefällt, und es wurde dann ihre Lösung nach der Methode von Hewitt von den Lipoiden (Hormonen) folgenderweise befreit: Die Lösung haben wir bei — 15° C in Äther-Alkohol gerinnen lassen, den Niederschlag mit Ätheralkohol, dann mit reinem Äther entwässert und in einem Soxlethapparat mit absolutem Äther extrahiert und schließlich getrocknet. Wir haben die alkalische Erhöhung der alkalischen Lösung dieser Substanz nach der üblichen Methode untersucht. Obwohl wir bei diesen Messungen die ursprünglichen Kurven — offenbar infolge der Denaturierung der Proteine — bei keinem der Geschlechter wiedererhalten haben, ließen sich trotzdem regelmäßige und recht deutliche Unterschiede zwischen den zwei Geschlechtern feststellen. Aus diesen Ergebnissen ist darauf zu schließen, daß die spektroskopischen Unterschiede in der Fig. 4 unmittelbar nicht auf die Sexualhormone zurückzuführen sind.

Um die in dem vorangehenden Abschnitt angeführten Erfahrungen zu erklären, haben wir anderseits daran gedacht, daß die abweichenden spektroskopischen Eigenschaften durch die sogenannten Gruppenstoffe hervorgerufen werden. Die diesbezüglichen Untersuchungen — zu denen uns das notwendige Versuchsmaterial Herr Prof. Freudenberg gütig zur Verfügung gestellt hat — führten zu einem negativen Ergebnis (21).

Wir haben ferner untersucht, ob zwischen den einzelnen Blutgruppen in dem Aminosäuregehalt der Serumproteine solche Unterschiede bestehen, mit denen die spektroskopischen Unterschiede in Zusammenhang gebracht werden könnten. Auch diese Untersuchungen haben zu keinen positiven Resultaten geführt (16).

Zur Erklärung unserer spektroskopischen Erfahrungen konnten wir auch dadurch keine Anhaltspunkte finden, daß wir bei den einzelnen Blutgruppen die Kohlenhydratkomponente der Serumfraktionen bestimmt haben (22).

Um die Unterschiede festzustellen, die offenbar zwischen den Serumglobulinen der einzelnen Blutgruppen bestehen, haben wir auch den fraktionierten enzymatischen Abbau der Proteine anzuwenden versucht (23). Die Serumglobuline der A- und B-Gruppe, die in ganz ähnlicher Weise gefällt wurden, haben wir mit Enzymen in der folgenden Reihe abgebaut: 1. Pepsin-Trypsin + Kinase-Erepsin. 2. Pepsin-Erepsin. 3. Trypsin + Kinase-Pepsin-Trypsin + Kinase-Erepsin. Außerdem haben wir auch solche Serumglobuline der Wirkung von Trypsin + Kinase ausgesetzt, die vorher 1 Stunde lang der Wirkung von 0,1 n Lauge ausgesetzt wurden. (Eine so große Laugenwirkung ist genügend, um bei dem Serumglobulin der A-Gruppe die charakteristische alkalische Erhöhung, die in dem Abschnitt 7 erwähnt wurde, zu beenden.) Die Ergebnisse der letzteren Versuchsreihe stellt Fig. 5 dar. Auf der



1. Serumglobulin A, vorher mit Lauge behandelt.
2. Serumglobulin B, vorher mit Lauge behandelt.
3. Serumglobulin A. — 4. Serumglobulin B.

Fig. 5

Abszisse ist die Zeitdauer der Einwirkung von Trypsin + Kinase und auf der Ordinate der Grad der Verdauung (das Ergebnis der Willstätterschen Titration auf 1 g Globulin gerechnet) aufgetragen. Es ist zu ersehen, daß die vorherige alkalische Behandlung die Geschwindigkeit der Verdauung in großem Maße beeinflußt, außerdem ist es auffallend, daß die Geschwindigkeitskurven der Verdauung der Serumglobuline von A- und B-Blutgruppen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. In gleichem Sinne stimmen auch die anderen Geschwindigkeitskurven der Verdauung der A- und B-Serumglobuline überein.

10. Mit einer anderen Reihe der Versuche haben wir die Frage zu beantworten versucht, ob die alkalische Erhöhung, die für die A-Serum-

globuline sowie für einige Serumfraktionen der O-Blutgruppe so sehr charakteristisch ist, in der Tat auf die Enolisation zurückzuführen ist, wie wir es auf Grund der Dakin'schen Untersuchungen vermutet haben (vgl. Abschnitt 4). Deshalb haben wir die infolge der Enolisation entstehenden Doppelbildungen nachzuweisen bzw. quantitativ zu bestimmen versucht.

Die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Versuche sind kurz zusammengefaßt die folgenden:

Es ist uns gelungen, einen solchen Katalysator (Platin-Zeolith) darzustellen, mit dem sich das Tyrosin und das Tryptophan sehr glatt und quantitativ hydrieren läßt. Die Proteinfraktionen haben aber unter gleichen Versuchsbedingungen keinen Wasserstoff aufgenommen. Das im Protein anwesende Tyrosin und Tryptophan läßt sich also unmittelbar nicht hydrieren. Dies ist damit zu erklären, daß der Platinkatalysator infolge seines kolloiden Charakters in die Doppelbindungen der Tryptophan- und Tyrosinkomponente nicht eindringen kann. Diese Auffassung unterstützt die Tatsache, daß die Hydrierung des reinen Tryptophans und Tyrosins durch die Anwesenheit der Proteine nicht gestört wird. Die Hydrolyseprodukte der Proteine ließen sich offenbar infolge der Giftwirkung des frei gewordenen Zystins nicht hydrieren (24).

Um den Grad der Ungesättigtheit zu bestimmen, haben wir auch Benzoylierungen ausgeführt, und zwar sowohl an nativen wie an alkalisierten Proteinfraktionen (24). Die Alkalisierung erfolgte bei Zimmertemperatur in 0,1 n Kalilauge und dauerte 2, 5, 15, 20 bzw. 30 Minuten. Es ergab sich, daß die Alkalisierung die Aufnahmefähigkeit der Serumproteinfraktionen gegenüber dem Benzoylradikal (Benzoylzahl) stark erhöht hat (eine Alkalisierung mit einer Zeitdauer von 30 Min. um etwa 35 Proz.); bezüglich der Blutgruppen ließ sich aber keine Gesetzmäßigkeit feststellen. Die spektroskopisch nachweisbare und charakteristische alkalische Erhöhung der Globuline der A-Gruppe (deren Wert bei den Serumglobulinen der B-Gruppe Null ist; vgl. Fig. 2) ergab im Vergleich mit den Globulinen der B-Gruppe im Gegensatz dazu, wie wir es erwartet haben, keine größere Benzoylzahl.

Die Zunahme der Benzoylzahl, die durch die Einwirkung von Alkalien bei jedem Protein auftritt, ist freilich nicht unbedingt auf die Enolisation zurückzuführen, denn es ist anzunehmen, daß sie vorwiegend durch die infolge der alkalischen Hydrolyse frei gewordenen NH_2-(eventuell OH-)Gruppen hervorgerufen wird. Andererseits ist denkbar, daß auch die — infolge der Alkaliwirkung erfolgte — Änderung des Dispersitätsgrades einen Einfluß auf die Anzahl der durch das Protein aufgenommenen Benzoylgruppen hat. Es ist nämlich anzunehmen, daß bei der Benzoylierung der Proteine sterische Hinderung auftreten kann, und zwar in dem Sinne, daß eventuell das im Wasser unlösliche Benzoylchlorid in das Innere der Proteinmizellen — also zu den übrigen leicht benzoylierbaren Gruppen — nicht eindringen kann; sie werden also nicht benzoyliert. Hier haben wir also ähnliche Verhältnisse vor uns, wie bei der Hydrierung mit Platinkatalysator. Durch Einwirkung der Alkalien können aber die Proteinmizellen in kleinere zerfallen, infolgedessen können neue Gruppen dem Benzoylchlorid zugänglich werden.

Daß bei der Benzoylierung derartige Wirkungen eine Rolle spielen können, beweist die Tatsache, daß durch die Alkalisierung bei Zimmertemperatur die Jodaufnahmefähigkeit (Jodzahl) der Serumproteinfraktionen nicht erhöht wird, obwohl dies zu erwarten wäre, wenn die Zunahme der Benzoylzahl infolge der Alkaliwirkung in der Tat durch die infolge der Enolisierung entstehenden Doppelbindungen verursacht würde. Erfolgt die Alkalisierung bei 100° C, so ist die Zunahme der Jodzahl in jedem Falle zu beobachten, und dies ist zweifellos den durch die Enolisierung entstehenden Doppelbindungen zuzuschreiben (25).

Zusammenfassend läßt sich über die in diesem Abschnitt erwähnten Versuchsergebnisse sagen, daß sich bei den Globulinen der A-Gruppe und bei den einzelnen Proteinfraktionen der O-Gruppe unmittelbar nicht nachweisen ließ, ob die spektroskopisch feststellbare alkalische Erhöhung in der Tat durch die Enolisierung hervorgerufen wird. Diese Erklärung können wir jedoch trotzdem beibehalten, denn auf Grund der angeführten experimentellen Erfahrungen müssen wir es für wahrscheinlich halten, daß die angewandten Methoden (Bestimmung der Benzoyl- und Jodzahl) nicht genügend empfindlich sind, um die Bildung der offenbar sehr wenigen Enolgruppen — die den spektroskopischen Beobachtungen zugrunde liegen — nachweisen zu können.

11. In allerletzter Zeit haben wir die alkalische Erhöhung der Serumfraktionen der O-Gruppe in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Laugeneinwirkung näher untersucht, und zwar haben wir ähnliche Untersuchungen an denselben Seren auch ohne Fraktionierung ausgeführt. Unter anderem konnten wir feststellen, daß die Kurven der vollen Seren nicht einmal annäherungsweise als Summenkurven der bei den entsprechenden

fünf Fraktionen aufgenommenen Kurven zu betrachten sind; die Δ_{max}-Werte sind bei den Ausgangsseren — insbesondere im Anfange der Alkaliwirkung — viel größer als die Summe der Δ_{max}-Werte der entsprechenden Proteinfraktionen (17).

Aus diesen Erfahrungen können wir folgern, daß diejenigen Bestandteile der Serumfraktionen, die insbesondere die anfängliche alkalische Erhöhung veranlassen, in dem Serum in viel größerer Konzentration vorhanden sind als in den entsprechenden Serumfraktionen insgesamt. Da aber in den erwähnten 5 Proteinfraktionen die sämtlichen Proteine des Serums (wenigstens praktisch) vorhanden sind, ist der Verdacht aufgetaucht, daß die alkalische Erhöhung — wenigstens teilweise — eventuell nicht durch die Proteine, sondern durch einen solchen Bestandteil des Serums veranlaßt wird, der an den Proteinfraktionen lediglich durch Adsorption gebunden ist. Ein solcher Bestandteil kann einmal die im Serum in etwa 0,04 Proz. vorhandene Harnsäure, dann der Gallenfarbstoff (Bilirubin) sein. Die Ergebnisse der Untersuchungen, die noch im Gange sind, haben bereits gezeigt, daß das Maximum der ultravioletten Absorption der Harnsäure sowohl im neutralen wie im sauren Medium bei fast derselben Lichtwellenlänge auftritt wie das des Proteins. Andererseits läßt sich bei der reinen Harnsäure beim Zusatz von Alkalien eine starke „alkalische Erhöhung" nachweisen, die offenbar auf die Enolisierung der Harnsäure zurückzuführen ist. Durch diese Erfahrungen finden wir unsere Vermutung noch mehr bestätigt, daß nämlich die Harnsäure, richtiger der Harnsäuregehalt der untersuchten Proteinfraktionen, bei den spektroskopischen Effekten, die in dem vorangehenden ausführlich besprochen wurden, eine wesentliche Rolle spielt. Nach beiläufigen Rechnungen ist bereits 0,1 mg Harnsäure pro 100 ccm genügend, um eine alkalische Erhöhung von gleicher Größenordnung, wie bei den Serumproteinfraktionen festgestellt wurde, zu veranlassen.

Es ist die Aufgabe der neuerdings angestellten Untersuchungen zu erforschen, inwiefern sich unsere zuletzt erwähnte Vermutung bestätigen läßt, und im positiven Falle die Beziehungen festzustellen, die zwischen dem (wahrscheinlich durch Adsorption gebundenen) Harnsäuregehalt der Serumproteinfraktionen und den verschiedenen Blutgruppen bestehen.

* * *

Die mitgeteilten Untersuchungen haben wir mit Unterstützung der Ungarischen wissenschaftlichen „Széchenyi"-Gesellschaft durchgeführt.

Schrifttum.

1. Siehe z. B. H. G. Wells, „Die chemischen Anschauungen über Immunitätsvorgänge." Deutsche Übersetzung von R. Wigand, 2. Aufl. (Jena 1932) und K. Landsteiner, „Die Spezifität der serologischen Reaktionen" (Berlin 1933).
2. Obermayer und Willheim, Biochem. Z. **50**, 369 (1913).
3. H. D. Dakin und H. Dale, Biochem. J. **13**, 248 (1919).
4. Dudley und Woodman, Biochem. J. **9**, 97 (1915).
5. E. G. Schenk, Arch. f. exper. Path. **150**, 160 (1930).
6. Tadokoro, Ber. Physiol. **44**, 616 (1928).
7. Valér, Biochem. Z. **190**, 444 (1927); Kaiser, ebenda **192**, 58 (1927); Timár, ebenda **202**, 365 (1928); Aszodi, ebenda **212**, 102 und 158 (1929) und **252**, 387 (1932); Simonovits und Balassa, ebenda **281**, 186 (1935); Balassa, ebenda **283**, 222 (1936).
8. F. Haurowitz, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **183**, 83 (1929).
9. F. Haurowitz, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **232**, 125 (1935).
10. T. Tadokoro, M. Abe und K. Joshimura, J. Biochemistry **15**, 197 (1932).
11. R. Brinkman und J. H. P. Jonxis, J. Physiology **85**, 117 (1935).
12. J. Gróh und M. Hanák, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **190**, 169 (1930).
13. J. Gróh und Weltner, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **198**, 267 (1931).
14. J. Gróh und E. Faltin, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **199**, 13 (1931).
15. J. Gróh und M. Weltner, Biochem. Z. **273**, 389 (1934).
16. J. Gróh, L. Szélyes und M. Weltner, Biochem. Z. **290**, 24 (1937).
17. K. Udvarhelyi, Dissertation (Budapest 1940).
18. Gy. Reichard, Dissertation (Budapest 1939).
19. M. Pitrolf, Dissertation (Budapest 1939).
20. Gy. Szalkai, Dissertation (Budapest 1940).
21. M. Weltner, Biochem. Z. **297**, 142 (1938).
22. Bisher nicht publizierte Messungen von M. Weltner.
23. B. Bencze, Dissertation (Budapest 1939).
24. E. Domba, Dissertation (Budapest 1938).
25. Bisher nicht publizierte Versuche von F. Györváry.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln (Dir.: Prof. Dr. Wintgen).

Die Konzentrationsänderung in Elektrolytlösungen bei der Filtration durch Kollodiummembranen.

Von W. Hacker (Köln-Lindenthal).

(Eingegangen am 29. Oktober 1940)

Die Ultrafiltration bietet den einfachsten Weg zur Trennung des Dispersionsmittels mit den darin enthaltenen kristalloid gelösten Stoffen vom Sol. Es können viele präparative und qualitativ analytische Aufgaben der Kolloidforschung mit Hilfe der Ultrafiltration gelöst werden. Nach Duclaux wird die Ultrafiltration auch als quantitative Methode angewandt, indem man versucht, durch Einhalten gewisser Vorsichtsmaßregeln ein Ultrafiltrat von der genauen Zusammensetzung der intermizellaren Flüssigkeit zu erhalten. Wenn dies gelingt, läßt sich eine Reihe von wichtigen quantitativen Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung und die chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der kolloiddispersen Phase ausführen. Es ist dann vor allem möglich, durch eine Gesamtanalyse des Sols und des Ultrafiltrats die chemische Zusammensetzung des kolloiden Solteils zu ermitteln. Von besonderer Bedeutung sind die quantitativen Unterschiede physikalisch-chemischer Eigenschaften des Sols und der als Ultrafiltrat gewonnenen intermizellaren Flüssigkeit, weil sich hieraus Schlüsse auf die physikalisch-chemischen Wirkungen der kolloiddispersen Phase und auf Einzelheiten des Mizellbaus ziehen lassen, durch welche diese Wirkungen bedingt sind. Durch die Arbeiten Wintgen's und seiner Mitarbeiter wurden auf Grund der quantitativen Ultrafiltration Methoden zur Bestimmung des Baus und der elektrischen Ladung von Mizellionen, der Normalität des Kolloidelektrolyten im Sol und des Gesamtvolumens der kolloiddispersen Phase in Hydrosolen entwickelt. Angesichts der im folgenden näher bezeichneten Einwände gegen die quantitative Ultrafiltration ist es wichtig, darauf hinzuweisen, daß es Wintgen gelang, zu zeigen, daß die Gewinnung der richtigen intermizellaren Flüssigkeit durch Ultrafiltration mindestens sehr wahrscheinlich ist, und zwar auf folgendem Wege: Als Differenz der spezifischen Leitfähigkeit von Sol und Ultrafiltrat wurde der Anteil der kolloiddispersen Phase an der spezifischen Leitfähigkeit des Sols berechnet und daraus mit Hilfe der Kohlrauschschen Gleichung für die spezifische Leitfähigkeit von Elektrolyten die Normalität des Kolloidelektrolyten im Sol. Wurden derartige Bestimmungen an Solen mit Mizellionen von entgegengesetztem elektrischem Ladungssinn vorgenommen, so konnte dasjenige Mischungsverhältnis zweier Sole berechnet werden, bei dem die Gesamtzahlen der positiven und negativen Ladungen der Mizellionen gerade einander gleich waren. Für dieses Mischungsverhältnis muß eine totale gegenseitige Flockung der verschiedenen Mizellionen, der sogenannte Maximalfällungspunkt, erwartet werden, der auch der Vorausberechnung entsprechend mit großer Genauigkeit in oft wiederholten Untersuchungen experimentell gefunden wurde[1]). Gegen diese Ergebnisse läßt sich einwenden, daß ja bei beiden, jeweils zur Mischung kommenden Solen die Kolloidnormalität durch Ultrafiltration bestimmt wurde, wodurch sich bei der Berechnung des Mischungsverhältnisses für die totale Flockung, die durch den Erhalt eines nicht der intermizellaren Flüssigkeit entsprechenden Ultrafiltrats entstehenden Fehler der Kolloidnormalität der einzelnen Sole aufheben können. Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, daß z. B. bei der Ultrafiltration eines Cr_2O_3-Sols und eines SnO_2-Sols, die möglicherweise vorhandenen Unterschiede zwischen der Zusammensetzung der Ultrafiltrate und der intermizellaren Flüssigkeiten bei der Berechnung der Kolloidnormalitäten in beiden Fällen den gleichen Faktor der Abweichung vom richtigen Wert ergeben. Außerdem konnte Wintgen[2]) bei der Flockung von Gelatine-Solen mit Cr_2O_3-Solen verschiedener Kolloidnormalität zeigen, daß zur Erreichung des Maximalfällungspunktes mit gleichen Mengen desselben Gelatine-Sols, solche Mengen der verschiedenen Cr_2O_3-Sole angewandt werden mußten, welche denselben Gehalt an Kolloidäquivalenten hatten. Diese Ergebnisse konnte Lottermoser[3]) bei der Flockung verschiedener Sole mit Eisenoxydsolen bestätigen. Auch diese Regelmäßigkeiten können nicht gut mit der Annahme bedeutender Fehler bei der Bestimmung der Kolloidnormalität der Chrom-

[1]) Wintgen und Löwenthal, Kolloid-Z. **109**, 391 (1924).

[2]) Wintgen und Löwenthal, Kolloid-Z. **34**, 289 (1924).

[3]) Lottermoser und May, Kolloid-Z. **58**, 61 (1932).

oxyd- oder Eisenoxydsole mit Hilfe der quantitativen Ultrafiltration vereinbart werden.

Jedoch werden die Einwände gegen die quantitative Ultrafiltration durch die Untersuchungen Wintgen's und Lottermoser's im einzelnen nicht widerlegt. Sie bestehen vor allem in der Annahme eines Donnan-Gleichgewichts zwischen Sol und Ultrafiltrat und einer gewissen Siebwirkung der Membran für kristalloid gelöste Stoffe, insbesondere Elektrolyte. Beide Erscheinungen bei der Ultrafiltration müssen dazu führen, daß das Ultrafiltrat nicht mehr der wirklichen intermizellaren Flüssigkeit gleicht, ferner daß die Zusammensetzung der intermizellaren Flüssigkeit im Sol sich dauernd ändert, wodurch Störungen im inneren Gleichgewicht des Sols befürchtet werden müssen. Die soeben veröffentlichte zusammenfassende Betrachtung von R. Wintgen[4]) über eine große und über eine Reihe von Jahren sich erstreckende Zahl von Ultrafiltrationsversuchen berichtet über zahlreiche Erfahrungen bei der Ultrafiltration verschiedener Sole und Elektrolytlösungen in den Apparaturen nach Zsigmondy und nach Wintgen und Hacker. Dabei wird bezüglich der letztgenannten Apparatur insbesondere die Wirkung des Donnan-Gleichgewichts auf die Zusammensetzung des Ultrafiltrats betrachtet. Im folgenden soll über die Siebwirkung der Kollodiummembranen auf Kristalloidelektrolyte berichtet werden. Die Siebwirkung von Membranen aus Kollodium und anderem Material für kristalloid gelöste Stoffe ist schon wiederholt geprüft worden. Manegold und Hofmann[5]) finden bei den von ihnen verwandten Kollodiummembranen keine Siebwirkung auf Salzsäurelösungen von der Normalität 1,0 bis 0,002 und für 0,5 molare Rohrzuckerlösungen. Erschler[6]) dagegen findet eine beträchtliche Siebwirkung seiner Kollodiummembranen für verschiedene Stoffe, Elektrolyte und Nichtelektrolyte, in wässeriger Lösung. Am hiesigen Institut wurde die Filtration von stark verdünnten HCl- und KCl-Lösungen durch Kollodiummembranen im Zsigmondy'schen Apparat und durch Kollodiumsäckchen von Siebourg und Biermann geprüft. Über die Untersuchungen der beiden zuletzt Genannten berichtet Wintgen[7]) in der soeben angeführten Veröffentlichung.

[4]) R. Wintgen, Kolloid-Z. **93**, 257 (1940).

[5]) E. Manegold und R. Hofmann, Kolloid-Z. **51**, 220 (1930).

[6]) Erschler, Kolloid-Z. **68**, 289 (1934).

[7]) R. Wintgen, Kolloid-Z. **93**, 257 (1940).

Hinsichtlich der in der vorliegenden Untersuchung vorgenommenen Prüfung der Siebwirkung von Kollodiummembranen sei folgendes bemerkt. Es erscheint besonders dann, wenn der Gehalt des kolloiden Anteils in einem Sol groß ist, notwendig, daß das Sol während der Ultrafiltration intensiv gerührt wird, weil sich sonst beträchtliche Konzentrationserhöhungen der Kolloidsubstanz in unmittelbarer Nähe der Membranfläche bilden müssen, durch welche die Durchlässigkeit der Membran herabgesetzt werden kann. Ferner sind durch Gleichgewichtsstörungen und Koagulation in der hochkonzentrierten Solschicht weitere Schwierigkeiten für die Gewinnung der wirklichen intermizellaren Flüssigkeit als Ultrafiltrat zu erwarten. In dem Filteraufsatz des Zsigmondy'schen Apparats läßt sich ein Rührer, dessen Flügel sich in sehr geringem Abstand über die Membranfläche bewegen, sehr leicht anbringen. Bei der Säckchenultrafiltration ist die Anbringung eines Rührers mit bedeutend größeren Schwierigkeiten verbunden. Da es sich außerdem ergab, daß die meßbare Größe der Siebwirkung durch die Intensität des Rührens entscheidend beeinflußt wird, wurden die folgenden Untersuchungen ausschließlich in einer der Zsigmondy'schen ähnlichen Apparatur ausgeführt. Die Intensität der Rührwirkung konnte dabei sehr einfach durch die Umdrehungszahl des Rührers reproduzierbar eingestellt werden. Es kam noch hinzu, daß die im Zsigmondy-schen Apparat zur Verwendung kommenden ebenen Membranen bedeutend leichter mit übereinstimmenden Eigenschaften hergestellt werden können als die Kollodiumsäckchen.

Der Aufbau des Apparates.

Der Zsigmondy'sche Ultrafiltrationsapparat mußte so eingerichtet werden, daß während der Ultrafiltration möglichst häufig die Konzentration der Lösung auf dem Filter und von nacheinander anfallenden gleichgroßen Filtratmengen gemessen werden konnte. Da bei den Versuchen stark verdünnte Lösungen nur je eines Elektrolyten verwandt wurden, konnte die spezifische Leitfähigkeit als eindeutiges Maß der Konzentration gewählt werden.

Die Fig. 1 zeigt als oberen Teil der Apparatur die bekannte Zsigmondy'sche Einrichtung. Der Aufsatz Z faßt 1 Liter Flüssigkeit und besteht wie auch der Trichter Tr aus S-I-Neutralglas. Die Siebplatte S besteht aus dem Kunstharz Trolon, welches, wie später gezeigt wird, die erforderliche Indifferenz gegenüber den Elektrolytlösungen aufwies. In eine ebene und kreis-

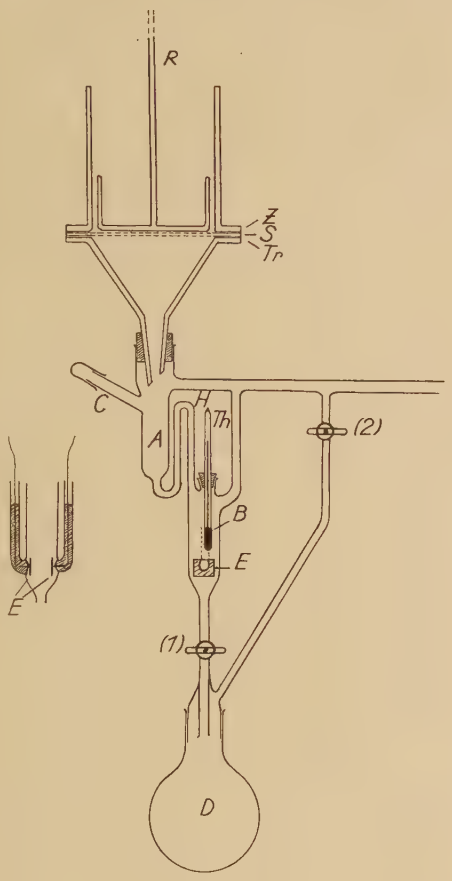


Fig. 1

runde Trolonscheibe von 15 cm Durchmesser und 0,5 cm Dicke wurden mit einer Bohrmaschine Löcher von 2 mm Durchmesser und ungefährem Abstand von 3 mm gebohrt. Ein Rand von 2 cm Breite blieb zur Auflage von Gummidichtungsringen frei. Im Filteraufsatz ist möglichst dicht über der Membran der Rührer R angebracht, der mit verschiedenen meßbaren Umdrehungszahlen betrieben werden kann. Während der Filtration werden von der Lösung auf dem Filter mit einem kleinen Leitfähigkeitsgefäß in Pipettenform (Inhalt etwa 2 ccm) Proben entnommen. Die Leitfähigkeitsmessung kann dann in einem Thermostaten erfolgen. Sie wurde bei allen Versuchen bei 25° C vorgenommen. Die Form des Rührers hat den Zweck einer guten Rührwirkung und der bequemen Entnahme der Proben. In der Nähe der Achse sind die Flügel des Rührers verengt, so daß an dieser Stelle auch bei geringer Höhe der Flüssigkeit über der Membran noch Proben entnommen werden können. Der untere Teil des Apparats ist aus Jenaer Geräteglas hergestellt und ermöglicht die kontinuierliche Aufnahme des Filtrats in den Raum A, aus dem durch den Heber H konstante Mengen Filtrat in das Leitfähigkeitsgefäß B befördert werden. Durch diese Anordnung des Leitfähigkeitsgefäßes unterscheidet sich der Apparat wesentlich von dem schon von Siebourg (loc. cit.) angegebenen. Die Messung der spezifischen Leitfähigkeit der einzelnen Filterproben kann also vorgenommen werden, während die Filtration in den Raum A hinein ununterbrochen vor sich geht. Nach der Messung wird die Filtratprobe durch Hahn (1) in das Sammelgefäß D abgelassen. Die Filtratmengen, die durch den Heber H automatisch nach B befördert werden, sind so groß, daß kleine Unterschiede in der Füllhöhe keinen merklichen Einfluß auf die Gefäßkonstante haben. Das Thermometer Th ist in $^1/_{10}{}^0$ geteilt und erlaubt also eine genügend genaue Bestimmung der Temperatur im Augenblick der Leitfähigkeitsmessung. Das mit großen Umständen verbundene Einsetzen des Apparats in einen Thermostaten wird so vermieden. Die gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten wurden mit Hilfe der bekannten Temperaturkoeffizienten für die Temperatur von 25° C umgerechnet, so daß die erhaltenen Werte für die Lösung auf dem Filter und für die Filtratproben der gleichen Temperatur entsprachen. Der Apparat wird nicht direkt an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Zwischen dem Apparat und der Pumpe befindet sich eine Glasflasche von 20 Liter Inhalt, welche über je einen Dreiweghahn mit der Pumpe und dem Apparat verbunden ist. Es ist möglich, die Flasche auszupumpen, während das Innere des Apparats mit der Außenluft in Verbindung steht, und Luft in den Apparat hineinzulassen, während in der Flasche das Vakuum bestehen bleibt. In der Flasche wird vor Beginn des Versuchs das gewünschte Vakuum hergestellt, sodann die Verbindung zur Pumpe geschlossen und die zum Apparat geöffnet. Das Vakuum stellt sich also in dem Apparat augenblicklich ein.

Um die Konstante des Leitfähigkeitsgefäßes B jederzeit prüfen zu können, ohne den Apparat auseinandernehmen zu müssen, wurde der durch Schliffkappe verschlossene Ansatz C angebracht. Durch diesen Ansatz kann man die Eichlösung in den Raum A fließen lassen, aus dem sie dann nach B gehebert wird; nach mehrfachem Spülen mit der Eichlösung (KCl $1 \cdot 10^{-3}$ normal) kann man ihren Widerstand im Gefäß B messen. Die spezifische Leitfähigkeit der Eichlösung muß mit Hilfe ihres Temperaturkoeffizienten für die bei der Messung herrschende Temperatur berechnet werden. Die beiden Hähne und die Schliffe am Apparat wurden mit Apiezon-Fett M gefettet.

Vorbereitung und Prüfung der Einzelteile des Apparats.

a) Gewöhnlich wird zur Prüfung, ob die Teile eines Ultrafiltrationsapparats noch Elektrolyt an Wasser abgeben, durch die zusammengesetzte Apparatur sehr reines destilliertes Wasser filtriert und die Änderung seiner spezifischen Leitfähigkeit festgestellt. Die Filtration von destilliertem Wasser wird solange fortgesetzt, bis keine Änderung seiner spezifischen Leitfähigkeit mehr meßbar ist. Dieses Verfahren wurde nicht angewandt, weil es sich gezeigt hatte, daß nach Filtration sehr großer Wassermengen durch eine Kollodiummembran mehrere darauffolgende Versuche mit Elektrolytlösungen keine reproduzierbaren Werte für den Siebeffekt ergaben. Es wird ja auch dadurch, daß das filtrierte reine Wasser keine Änderung seiner spezifischen Leitfähigkeit zeigt, nichts darüber erfahren, ob der Gehalt von Elektrolytlösungen durch Adsorption oder chemische Reaktion verändert werden kann. Es wurde daher so verfahren, daß nach sorgfältiger Reinigung aller Apparateteile vor dem Zusammensetzen mehrere Liter der zur Verwendung kommenden Elektrolytlösungen bei stillstehendem Rührer ohne Messungen filtriert wurden. Blieb dann nach Aufheben des Vakuums die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung auf dem Filter bei laufendem Rührer und im Leitfähigkeitsgefäß (auf 25° C umgerechnet) mindestens 1 Stunde konstant, so konnte geschlossen werden, daß sich die Innenwände des Filteraufsatzes und des Leitfähigkeitsgefäßes wie auch die Membran der Elektrolytlösung gegenüber indifferent verhielten.

b) Die Siebplatte aus Trolonharz wurde einer besonderen Prüfung unterzogen. Sie wurde vor ihrer ersten Verwendung durch Abspülen mit Benzin sorgfältig von allen Verunreinigungen befreit, sodann mit destilliertem Wasser, mit verdünnter Salzsäure und wieder mit destilliertem Wasser gewaschen. In einer sorgfältig gereinigten Petrischale aus Thüringer Glas wurde sie dann mehrere Tage in 250 ccm destilliertem Wasser, bzw. in 180 ccm $1 \cdot 10^{-3}$ normaler Salzsäure aufbewahrt, und die Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit der Flüssigkeiten beobachtet. Nach jeder Messung wurde die betreffende Flüssigkeit durch die gleiche Menge frischer ersetzt. Die Tabellen I und II geben Beispiele einer solchen Prüfung. In der zweiten Spalte ist die Zeit in Stunden angegeben, während der eine bestimmte Flüssigkeitsmenge mit der Platte in Berührung war; in Spalte 3 ist die Gesamtzeit der Untersuchung verzeichnet. Die Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit des destillierten Wassers wurde nach rund 139 Stunden nahezu konstant gleich $0{,}30 \cdot 10^{-6}$ pro Stunde; der letzte nach 209 Stunden bestimmte Wert ist $0{,}28 \cdot 10^{-6}$ pro Stunde. Da eine gleiche Wassermenge in der Petrischale ohne Trolonplatte (Probe Nr. 8) eine Zunahme von $0{,}12 \cdot 10^{-6}$ zeigte, entfiel also auf die Wirkung der Trolonplatte nach 209 Stunden nur noch der Wert von $0{,}16 \cdot 10^{-6}$ pro Stunde.

Tabelle I.

1	2	3	4	5	6	7
Probe Nr.	Zeit Stdn.	Gesamtzeit Stdn.	Spez. Leitfähigkeit des Wassers vorher	nachher	Zunahme	Zunahme pro Hundert
1	18,17	18,17	$0{,}96 \cdot 10^{-6}$	$21{,}05 \cdot 10^{-6}$	$20{,}09 \cdot 10^{-6}$	$1{,}11 \cdot 10^{-6}$
2	25,21	43,38	$0{,}96 \cdot 10^{-6}$	$18{,}23 \cdot 10^{-6}$	$17{,}27 \cdot 10^{-6}$	$0{,}69 \cdot 10^{-6}$
3	21,75	65,13	$1{,}50 \cdot 10^{-6}$	$13{,}80 \cdot 10^{-6}$	$12{,}30 \cdot 10^{-}$	$0{,}57 \cdot 10^{-6}$
4	73,60	138,7	$0{,}81 \cdot 10^{-6}$	$23{,}10 \cdot 10^{-6}$	$22{,}29 \cdot 10^{-6}$	$0{,}30 \cdot 10^{-6}$
5	23,42	162,1	$0{,}81 \cdot 10^{-6}$	$7{,}96 \cdot 10^{-6}$	$7{,}15 \cdot 10^{-6}$	$0{,}31 \cdot 10^{-6}$
6	26,55	188,7	$0{,}81 \cdot 10^{-6}$	$8{,}53 \cdot 10^{-6}$	$7{,}72 \cdot 10^{-6}$	$0{,}29 \cdot 10^{-6}$
7	20,55	209,3	$0{,}81 \cdot 10^{-6}$	$6{,}58 \cdot 10^{-6}$	$5{,}77 \cdot 10^{-6}$	$0{,}28 \cdot 10^{-6}$
8*)	24,43	24,43	$0{,}81 \cdot 10^{-6}$	$3{,}79 \cdot 10^{-6}$	$2{,}98 \cdot 10^{-6}$	$0{,}12 \cdot 10^{-6}$

*) 250 ccm H_2O ohne Trolonplatte in der Glasschale.

Tabelle II.

1	2	3	4	5	6	7
Probe Nr.	Zeit Stdn.	Gesamtzeit Stdn.	Spez. Leitfähigkeit der HCl-Lösung vorher	nachher	Abnahme	Abnahme pro Stunde
1	17,50	17,50	$4{,}136 \cdot 10^{-4}$	$4{,}007 \cdot 10^{-4}$	$12{,}9 \cdot 10^{-6}$	$0{,}74 \cdot 10^{-6}$
2	24,97	42,47	$4{,}007 \cdot 10^{-4}$	$3{,}888 \cdot 10^{-4}$	$11{,}9 \cdot 10^{-6}$	$0{,}48 \cdot 10^{-6}$
3	18,53	61,00	$3{,}978 \cdot 10^{-4}$	$3{,}933 \cdot 10^{-4}$	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$	$0{,}24 \cdot 10^{-6}$

In 250 ccm der $1 \cdot 10^{-3}$ normalen Salzsäure (Tabelle II) zeigte sich eine Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit, die schon nach 61 Stunden auf $0{,}24 \cdot 10^{-6}$ zurückging. Um abzuschätzen, welchen Fehler diese Abnahme bei der Filtration von Salzsäurelösungen bewirken kann, sei angenommen, daß die Abnahme proportional der Zeit der Berührung zwischen Flüssigkeit und Platte und umgekehrt proportional dem Flüssigkeitsvolumen erfolge. Aus den folgenden Untersuchungen ergab sich, daß bei der Filtration der Salzsäure etwa 3,5 ccm Filtrat pro Minute gewonnen wurden und daß das Flüssigkeitsvolumen, welches bei der Filtration ständig an der Platte hängt, sich zu ungefähr 10 ccm schätzen läßt. Es ergibt sich also, daß im Mittel je 10 ccm Filtrat etwa 2,9 Minuten mit der Platte in Berührung waren. Mit den obigen Annahmen berechnet sich daraus eine Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit von $2{,}9 \cdot 10^{-7}$. Die spezifischen Leitfähigkeiten der meisten Salzsäurelösungen lagen in der Größenordnung 10^{-4}, so daß dieser Fehler vernachlässigt werden konnte. Wahrscheinlich ist der Fehler auch noch kleiner, da ja bei der Abschätzung angenommen wurde, daß die kleine Flüssigkeitsmenge von 10 ccm die ganze Fläche der Platte gleichmäßig bedeckt, was bestimmt nicht der Fall ist.

300 ccm einer $1 \cdot 10^{-3}$ normalen KCl-Lösung (Tabelle III) zeigten in Berührung der nun schon

Tabelle III.

1	2	3	4	5	6	7
Probe Nr.	Zeit Stdn.	Gesamtzeit Stdn.	Spez. Leitfähigkeit der KCl-Lösung vorher	nachher	Zunahme	Zunahme pro Stunde
1	18,4	18,4	$1{,}490 \cdot 10^{-4}$	$1{,}518 \cdot 10^{-4}$	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$	$0{,}15 \cdot 10^{-6}$
2	24,6	43,0	$1{,}490 \cdot 10^{-4}$	$1{,}508 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	$0{,}07 \cdot 10^{-6}$

mit Wasser und verdünnter Salzsäure vorbehandelten Trolonplatte nur eine geringfügige Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit.

c) Die Kollodiummembranen wurden nach einem von Linnhoff[8]) im hiesigen Institut ausgearbeiteten Verfahren hergestellt. Da sich ein bedeutender Rückgang der Durchlässigkeit bei längerem Aufbewahren in destilliertem Wasser herausgestellt hat, wurden nur frische Membranen verwandt, die vor dem Einlegen in den Apparat mehrere Stunden in destilliertem Wasser gelegen hatten. Zur allgemeinen Prüfung der Eigenschaften der Membranen wurde eine Reihe nacheinander hergestellt und ihre charakteristischen Größen nach Bjerrum und Manegold[9]) bestimmt (Tabelle IV). Die Spalte 1 enthält die Nummern der Membranen. In Spalte 2 ist die berechnete Dicke d der Membranen eingetragen, in Spalte 3 der Wassergehalt der Membranen in Gramm Wasser pro Volumeinheit, in Spalte 4 die Durchlässigkeit D, d. h. Volumen Wasser in ccm dividiert durch die Durchlaufzeit in Sekunden, den wirksamen Druck in cm Wassersäule und die wirksame Membranfläche in ccm, in Spalte 5 die halbe Spaltbreite nach Bjerrum und Manegold[10]) berechnet. Die Membran 1 war längere Zeit in Gebrauch gewesen, die übrigen wurden kurz nach der Herstellung untersucht. Zur Herstellung der letzten Membran wurde eine größere Menge Kollodiumlösung verwandt als bei den übrigen. Die Werte von D und β zeigen, daß die nach dem Linnhoff'schen Verfahren hergestellten Membranen nicht sehr gleichmäßig ausfallen. Die Abhängigkeit des Siebeffekts von den charakteristischen Größen wurde in der vorliegenden Untersuchung nicht geprüft.

Tabelle IV.

1	2	3	4	5
Nr.	d cm $\cdot 10^2$	W g/ccm	D $\text{sec}^{-1} \cdot 10^7$	β cm $\cdot 10^7$
1	1,13	0,889	5,25	6,07
2	1,13	0,907	9,01	7,67
3	1,096	0,899	10,15	7,80
4	1,155	0,905	11,89	8,56
5	0,924	0,886	9,30	5,72
6	0,975	0,893	10,21	5,98
7	1,168	0,908	10,79	6,73
8	1,132	0,904	11,14	6,75
9	1,020	0,900	10,29	6,19
10	1,140	0,903	10,78	6,67
11	1,482	0,907	9,96	7,27

Ausführung der Versuche.

Von Manegold[11]) wurden drei Filtrationsmethoden angegeben und gezeigt, wie mit Hilfe

[8]) W. Linnhoff, Kolloid-Z. **62**, 10 (1933).
[9]) N. Bjerrum und E. Manegold, Kolloid-Z. **42**, 97 (1927).
[10]) N. Bjerrum und E. Manegold, Kolloid-Z. **43**, 5 (1927).
[11]) Manegold und Hofmann, loc. cit.

der Ergebnisse die Siebwirkung rechnerisch erfaßt werden kann. Es handelt sich bei der ersten Methode um kontinuierliche Filtration, bei der das Volumen auf dem Filter durch kontinuierliche Zugabe von reinem Lösungsmittel konstant gehalten wird. Die zweite Methode ist die übliche kontinuierliche Filtration, bei der das Volumen der Lösung auf dem Filter abnimmt. Die dritte Methode erfolgt diskontinuierlich. Nach Filtration einer konstanten Lösungsmenge wird die Lösung auf dem Filter durch Zufügen von reinem Lösungsmittel wieder auf das Anfangsvolumen ergänzt. Zur quantitativen Ultrafiltration von Solen dürfte sich wohl vor allem die zweite Methode eignen. Sie wurde daher bei der vorliegenden Untersuchung ausschließlich angewandt. Zu Beginn wurde mindestens ein Liter der zur Verwendung kommenden Flüssigkeit filtriert, ohne daß Messungen unternommen wurden; der Rührer war dabei nicht in Tätigkeit. Sodann wurde die restliche Lösung im Filteraufsatz mit einer fein ausgezogenen Pipette, die mit Schlauch und Quetschbahn an ein evakuiertes Gefäß angeschlossen war, soweit wie möglich abgesaugt. Kleine Flüssigkeitsreste auf dem Filter und an den Wänden des Aufsatzes wurden mit der Spitze eines sauberen Stücks Filterpapier weggenommen, wobei sorgfältig jeder Druck auf die Membran vermieden wurde. Das für den eigentlichen Versuch vorgesehene Flüssigkeitsvolumen (meist 300 ccm) wurde bei den ersten Versuchen aus einem Meßzylinder aufgegossen, später aus einem sorgfältig auf Ausguß geeichten Kolben. Die Ergebnisse wurden allerdings durch die größere Genauigkeit der Abmessung nicht merklich beeinflußt. Da die gesamte Menge des bei einem Versuch entstandenen Ultrafiltrats möglichst genau gemessen werden sollte, der Apparat aber vor den Versuchen innen nicht getrocknet werden konnte, war es notwendig, dafür zu sorgen, daß vor Beginn eines jeden Versuchs die Flüssigkeitsmenge, welche die Siebplatte und alle übrigen Teile der inneren Apparatur benetzte, genau dieselbe war wie am Ende des Versuchs. Es wurde daher so verfahren: Vor dem Einfüllen der Versuchslösung in den Filteraufsatz wurde gerade soviel der darin noch vorhandenen Flüssigkeit durch kurzzeitiges Vakuum ohne Rührung filtriert, daß die Menge im Raum A eben zur Betätigung des Hebers nach B ausreichte; dann wurde das Vakuum wieder unterbrochen. Die jetzt im Gefäß B befindliche Flüssigkeit wurde durch Hahn (1) in das Sammelgefäß D abgelassen, dieses ausgeleert, auf 0,01 Gramm genau gewogen und wieder an den Apparat angeschlossen. Es wurde angenommen, daß bei Schluß des Versuchs, also wenn gerade die letzte Filtratprobe von A nach B gehebert war, sehr annähernd dieselbe Flüssigkeitsmenge als unvermeidlicher Rest im Apparatinnern vorhanden war wie zu Beginn des Versuchs, so daß also die im Sammelgefäß D aufgefangenen und nach Beendigung des Versuchs gewogene Flüssigkeitsmenge die wirklich filtrierte Menge mit genügender Genauigkeit darstellte. Die Wägung wurde auf den leeren Raum korrigiert, und mit dem spezifischen Gewicht für die Versuchstemperatur das Filtratvolumen berechnet. Wurde wie bei den ersten Versuchen die Flüssigkeit auf dem Filter mit dem Meßzylinder eingemessen, so wurde auch das Filtratvolumen nur mit dem Meßzylinder gemessen. Meist wurden etwa 200 ccm Filtrat gewonnen, wobei also etwa 100 ccm Lösung auf dem Filter zurückblieben. Da die Versuchsergebnisse von der Rührgeschwindigkeit abhängig waren, mußte vor Beginn der Versuche nach dem Auffüllen der Flüssigkeit auf das Filter der Rührer auf eine bestimmte Umdrehungszahl einreguliert werden. Die Geschwindigkeit des Gleichstrommotors, der den Rührer antrieb, konnte mit der bekannten Barkhausen-Schaltung leicht auf eine nahezu konstante Größe eingestellt werden. Da mit Abnahme der Flüssigkeitsmenge auf dem Filter der Widerstand für den Rührer sank, mußten während des Versuchs geringe Korrekturen der Rührgeschwindigkeit vorgenommen werden. Auf der Achse des Rührers befand sich eine Riemenscheibe aus Holz mit einem Durchmesser von etwa 20 cm; mit Hilfe einer kleinen Marke am Rande der Scheibe konnte die Umdrehungszahl innerhalb einer mit der Stoppuhr bestimmten Zeit leicht und genügend genau gemessen werden. Der wirksame Filtrationsdruck wurde nach Möglichkeit konstant gehalten; er ergab sich als Differenz des äußeren Barometerdrucks und des an dem Quecksilbermanometer der Vakuumflasche abgelesenen Drucks im Innern der Apparatur. Trotz sorgfältiger Dichtung aller Hähne und Verbindungsstellen ließ sich nicht vermeiden, daß der Druck im Apparat während der Dauer eines Versuchs um einige Millimeter Quecksilbersäule stieg. Es wurde daher der Mittelwert zwischen den Innendrucken am Anfang und Ende des Versuchs gebildet. Für eine genaue Bestimmung des wirksamen Drucks wäre eine Korrektur der gemessenen Quecksilberhöhen für 0° C und eine Berücksichtigung der Flüssigkeitshöhe über dem Filter notwendig gewesen. Es ergab sich, daß sich beide Korrekturen bis auf einige Zehntel

illimeter Quecksilberhöhe gegenseitig aufhoben; eshalb wurden sie unterlassen. Nachdem alle orbereitungen getroffen waren, wurde beim inschalten des Vakuums eine genaue Stoppuhr Tätigkeit gesetzt. Die Zeiten, welche von eginn des Versuchs bis zur Entnahme einer robe von der Flüssigkeit über dem Filter oder s zum Überhebern eines Filtratteils von A ach B vergangen waren, wurden auf Sekunden genau notiert. Zwischen dem Erscheinen zweier Filtratteile im Leitfähigkeitsgefäß B vergingen 3—4 Minuten, so daß genügend Zeit vorhanden war, die Widerstandsmessung auszuführen, das Thermometer abzulesen und noch eine Probe der Flüssigkeit auf dem Filter zu entnehmen und in den Thermostat zu setzen bzw. den Widerstand einer solchen Probe, nachdem das Leitfähigkeitsgefäß 5 Minuten im Thermostat stand,

Tabelle V. Versuch HCl 13.

1 Zeit Min.	Sek.	2 Nr.	3 a	4 Rh	5 Temp. °C	6 $\varkappa_t \cdot 10^4$	7 $\varkappa_{25} \cdot 10^4$	8 ΔV	9 $V = V_0 - \Delta V$
0	0	Pr 1	475,9	1000			**4,353**	0	300,0
3	57	1	458,0	500	22,38	4,048	4,208	14,1	285,9
6	25	Pr 2	474,4	1000			**4,380**	23,0	277,0
8	9	2	452,5	500	22,40	3,959	4,114	29,2	270,7
12	22	3	452,2	500	22,38	3,954	4,110	44,3	255,7
14	46	Pr 3	472,5	1000			**4,413**	52,8	247,2
16	38	4	452,7	500	22,40	3,962	4,117	59,5	240,5
20	11	Pr 4	471,2	1000			**4,436**	72,2	227,8
20	54	5	453,9	500	22,45	3,981	4,134	74,8	225,2
25	10	6	454,9	500	22,48	3,997	4,148	90,0	210,0
27	45	Pr 5	469,0	1000			**4,476**	99,3	200,7
29	28	7	456,2	500	22,50	4,018	4,170	105,4	194,6
33	45	8	457,7	500	22,50	4,043	4,196	120,7	179,3
33	53	Pr 6	467,1	1000			**4,510**	121,2	178,8
38	2	9	459,0	500	22,51	4,064	4,216	136,0	164,1
40	48	Pr 7	464,8	1000			**4,552**	145,9	154,1
42	22	10	460,8	500	22,52	4,094	4,246	151,6	148,4
46	42	11	462,5	500	22,55	4,122	4,273	167,0	133,0
48	41	Pr 8	461,6	1000			**4,611**	174,1	125,9
51	1	12	464,4	500	22,56	4,153	4,305	182,5	117,5
55	18	13	466,3	500	22,52	4,185	4,341	197,8	102,2

Umdrehungen des Rührers	60	30	30	30	30	30
n Sekunden	29,9	15,4	14,8	15,6	15,4	15,2
Umdrehungen pro Min.	120,4	116,9	121,6	115,4	116,9	118,4
Mittelwert			118,3			

Filtriert: 197,8 ccm in 55,3 Min. und 13 Teilen
15,22 ccm pro Teil
3,58 ccm pro Min.

Druck im Apparat am Anfang . .	78,1 mm Hg	Konstanten der Leitfähigkeitsgefäße	
am Ende . . .	82,3 mm Hg	Pipettengefäß	$3{,}953 \cdot 10^{-1}$
Mittelwert . .	80,2 mm Hg	Gefäß B im Apparat	$2{,}395 \cdot 10^{-1}$
Barometer	757,7 mm Hg		
Wirksamer Druck	677,5 mm Hg		

Erläuterungen:

Spalte 2: Pr bedeutet Probe der Lösung auf dem Filter; die übrigen Zahlen beziehen sich auf die Filtratteile.

Spalte 3 und 4: a ist die Stellung des Schleifkontakts auf dem in 1000 Teile geteilten Meßdraht der Wheatstone-Schaltung, Rh ist der Widerstand des Vergleichsrheostaten in Ohm (es wurden zwei verschiedene Schaltungen benutzt).

Spalte 5 und 6: Temperaturangaben des Thermometers im Leitfähigkeitsgefäß B (Fig. 1) und die entsprechenden spez. Leitfähigkeiten der Filtratteile.

Spalte 7: Spezifische Leitfähigkeiten der Proben der Lösung auf dem Filter, bei 25° C gemessen (fett), und die für 25° C umgerechneten spezifischen Leitfähigkeiten der Filtratteile.

Spalte 8 und 9: Volumina ΔV, in den in Spalte 1 angegebenen Zeiten filtriert, und Restvolumina V auf dem Filter.

zu messen. Es wurde so bei einem Versuch die spezifische Leitfähigkeit von meist 13 Filtratproben und von 8 Proben der Lösung auf dem Filter bestimmt. Die Zimmertemperatur konnte soweit konstant gehalten werden, daß sich die Temperatur (Thermometer Th im Leitfähigkeitsgefäß B) nur um einige Zehntelgrade änderte. Nach Beendigung eines Versuchs wurde entweder nach Erledigung der beschriebenen Vorbereitungen ein neuer begonnen oder nach Entnahme der restlichen Lösung auf dem Filter der Filteraufsatz mit frischer Lösung gespült und schließlich eine kleine Lösungsmenge auf dem Filter belassen. Tabelle V zeigt als Beispiel das Protokoll eines Versuchs.

Ergebnisse.

Das beschriebene Filtrationsverfahren und der Apparat wurden während der Ausführung von mehr als 100 Versuchen mit verdünnten Lösungen der Elektrolyte HCl, LiCl, NaCl, KCl, RbCl und NH_4Cl entwickelt, wobei eine Reihe von Fehlerquellen ausgeschaltet werden mußte, so daß die Zuverlässigkeit der Ergebnisse mit der Zahl der Versuche zunahm. In der oben beschriebenen Apparatur wurden die Versuche mit HCl-, LiCl- und NaCl-Lösungen wiederholt; außerdem wurden Versuche mit $MgCl_2$- und $BaCl_2$-Lösungen angestellt. Die Ergebnisse dieser Versuche müssen als die zuverlässigsten gelten. Sie sollen daher eingehend besprochen werden. Es zeigte sich bei allen ein-einwertigen Elektrolyten eine Siebwirkung der Kollodiummembranen. Bei den zwei-einwertigen Elektrolyten konnte keine Siebwirkung festgestellt werden.

Die HCl-Lösungen wurden durch 200fache Verdünnung einer $2{,}083 \cdot 10^{-1}$ normalen Lösung hergestellt. Die berechnete Normalität der zur Verwendung kommenden Lösungen war also $1{,}042 \cdot 10^{-3}$; gefunden wurde durch Berechnung aus der spezifischen Leitfähigkeit $1{,}037 \cdot 10^{-3}$, durch konduktometrische Titration $1{,}029 \cdot 10^{-3}$. Zur besonderen Kontrolle der Indifferenz des Apparatmaterials gegenüber der stark verdünnten Salzsäure wurden mehrmals gleiche Mengen der Originallösung und des Filtrats (50 ccm) mit Natronlauge konduktometrisch titriert und das Verhältnis der bis zum Äquivalenzpunkt verbrauchten Volumina Natronlauge zur spezifischen Leitfähigkeit der Lösungen gebildet. Wenn während der Filtration keine Reaktion der Salzsäure eintritt, müssen diese Quotienten für Originallösung und Filtrat denselben Wert haben. Tabelle VI zeigt die Einzelwerte solcher konduktometrischen Titrationen und die genannten

Tabelle VI.

1	2	3	4	5	6	7
		Natronlauge		Salzsäurelösung		
Vers. Nr.	Lsg.	Normalität	verbr. v ccm	vorgel. ccm	Spez. Leitf. $\varkappa \cdot 10^4$	$\frac{v}{\varkappa} \cdot 10^5$
1	*a*	$1{,}831 \cdot 10^{-2}$	2,77	50	4,380	6,32
	b	$1{,}831 \cdot 10^{-2}$	2,75	50	4,350	6,33
2	*a*	$1{,}831 \cdot 10^{-2}$	2,80	50	4,405	6,36
	b	$1{,}831 \cdot 10^{-2}$	2,76	50	4,378	6,31
3	*a*	$0{,}9155 \cdot 10^{-2}$	5,55	50	4,386	12,65
	b	$0{,}9155 \cdot 10^{-2}$	5,52	50	4,358	12,67

Quotienten. In Spalte 2 bedeutet a die Originallösung, b das Filtrat. Die Zahlen der Spalte 4 sind Mittelwerte aus je mindestens 3 Titrationen. Der Versuch 3, bei dem die Natronlauge 2fach verdünnt war, ergab die genauesten Werte; die Abweichungen der bei den einzelnen Titrationen verbrauchten Volumina Natronlauge vom hier angegebenen Mittelwert betrug höchstens $\pm 0{,}4$ Proz. Die spezifischen Leitfähigkeiten der Lösungen sind durch Abzug der spezifischen Leitfähigkeit des Lösungswassers korrigiert. Die Konstanz der Quotienten in Spalte 7 zeigt, daß offenbar keine chemischen Wirkungen von den Apparatteilen auf die Salzsäure ausgehen.

Die NaCl- und RbCl-Lösungen wurden durch Verdünnen von genau eingewogenen $1 \cdot 10^{-1}$ normalen Lösungen auf das 100fache hergestellt. Die Lösungen von LiCl und NH_4Cl waren annähernd $1 \cdot 10^{-3}$ normal. Für jeden Versuch wurden, wie oben beschrieben, 300 ccm Lösung verwandt. Es wurden bei jeder Umdrehungszahl des Rührers zwei oder drei Versuche unter gleichen Bedingungen angestellt, deren Meßzahlen in den Diagrammen durch verschiedene Zeichen kenntlich sind.

Zur Darstellung der Versuchsergebnisse wurde wie folgt verfahren: Aus der gesamten Filtratmenge und der Gesamtdauer des Versuchs wurde die mittlere Filtratmenge v_m pro Minute berechnet. Diese wurde für die Versuchsdauer als konstant angenommen, da die Filtrationsdauer der einander gleichen Filtratteile während der Versuche nur innerhalb ± 2 Proz. schwankte. Die Zeiten t_l vom Versuchsbeginn bis zur Entnahme einer Probe der Lösung auf dem Filter wurden gemessen; daher konnte für den Zeitpunkt jeder Entnahme das bis dahin entstandene Filtratvolumen $\Delta V_l = v_m \cdot t_l$ berechnet werden. Durch Subtraktion der ΔV_l-Werte von dem Anfangsvolumen V_0 der Lösung auf dem Filter ergaben sich die zu jeder Probe gehörenden Volumina $V = V_0 - \Delta V_l$ der Lösung auf dem

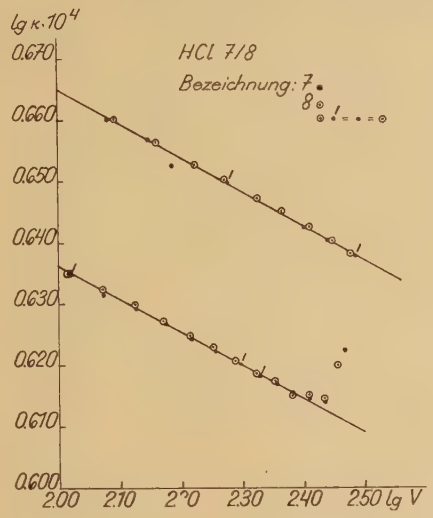


Fig. 2a

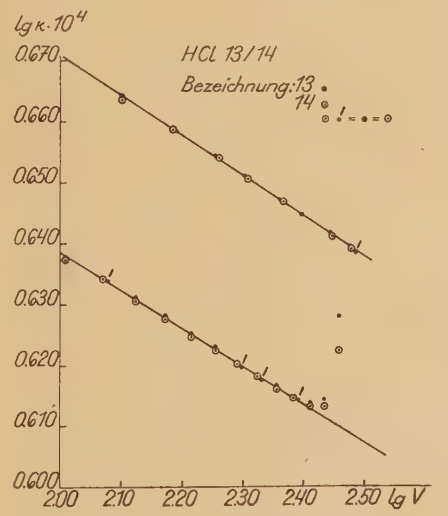


Fig. 2b

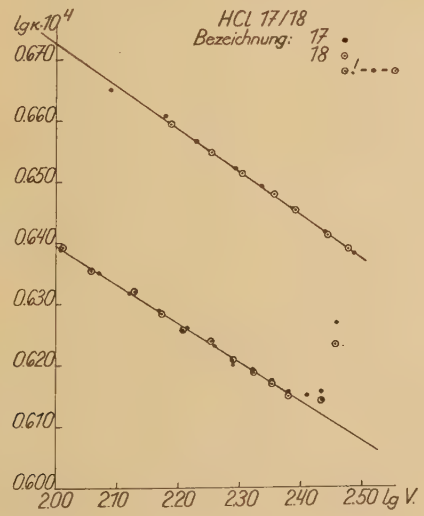


Fig. 2c

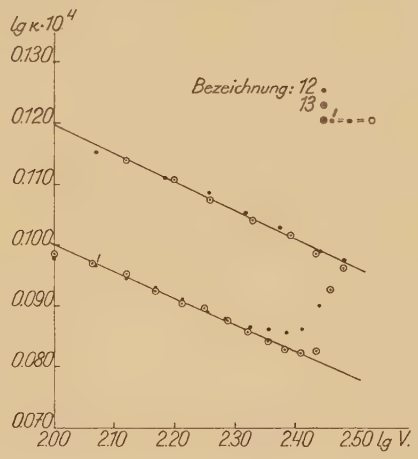


Fig. 3a

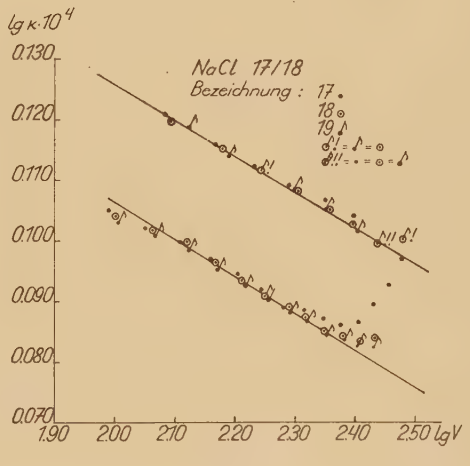


Fig. 3b

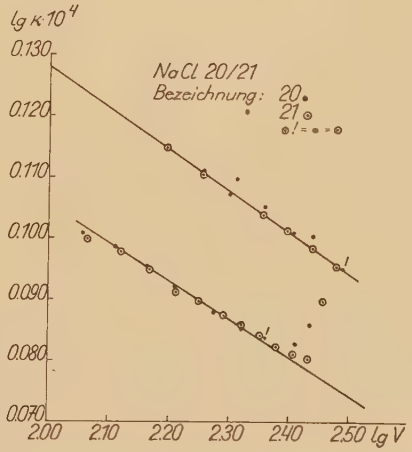


Fig. 3c

Filter. Die Zeiten t_f vom Beginn des Versuchs bis zu dem Augenblick des Überlaufens jedes Filtratteils in das Leitfähigkeitsgefäß B (Fig. 1) wurden ebenfalls gemessen, so daß also $\Delta V_f = v_m \cdot t_f$ das gesamte Filtratvolumen und $V = V_0 - \Delta V_f$ das Volumen der Lösung auf dem Filter beim Überlaufen jeder Filtratprobe in das Leitfähigkeitsgefäß darstellte. Die Logarithmen der spezifischen Leitfähigkeiten der Proben von der Lösung auf dem Filter und der Filtratteile wurden als Ordinaten gegen die Logarithmen der zugehörigen V-Werte als Abszissen aufgetragen. Die Figuren 2a—c und 3a—c stellen als Beispiele je drei Versuchsgruppen mit HCl- und NaCl-Lösungen bei verschiedenen Umdrehungszahlen des Rührers dar. Die erhaltenen Punkte sowohl für die Lösung auf dem Filter wie auch für die Filtratteile liegen auf geraden Linien. Die ersten Punkte der Filtratteile beginnen allerdings weit über der Geraden. Das ist damit erklärt, daß zu Beginn der Versuche sich noch Filtrat höherer Leitfähigkeit vom vorhergehenden Versuch zwischen Membran und Siebplatte und an der Siebplatte befand, welches sich mit den ersten Filtratteilen des neuen Versuchs mischte. Am Ende des Versuchs weichen die Punkte der Filtratteile vielfach von der Geraden leicht nach unten ab. Die Lage der Meßwerte aus mindestens zwei Versuchen unter gleichen Bedingungen auf der gemeinsamen Geraden zeigt die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, die auch bei den übrigen Versuchen mit der endgültig verbesserten Apparatur erreicht wurde. Die Werte der einzelnen Versuchsgruppen wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgeglichen und so je eine Gleichung

$$\lg \varkappa \cdot 10^4 = -a \lg V + \lg K \qquad (1)$$

für die Proben der Lösung auf dem Filter und

$$\lg \varkappa' \cdot 10^4 = -a' \lg V + \lg K' \qquad (2)$$

für die Filtratteile erhalten. In den Tabellen XIII, XIV und XV sind in den Spalten 8—11 die Werte der Konstanten a bzw. a' und K bzw. K' eingetragen für die HCl-, NaCl-, KCl-, RbCl- und NH_4Cl-Lösungen. Es zeigt sich durchweg eine Zunahme der Konstanten mit der Umdrehungszahl des Rührers. Die Bedeutung der Konstanten wird weiter unten erörtert werden. Durch Entlogarithmieren ergeben sich aus den Gleichungen (1) und (2) die folgenden

$$\varkappa \cdot 10^4 = K \cdot V^{-a} \qquad (1a)$$

und

$$\varkappa' \cdot 10^4 = K' \cdot V^{-a'}. \qquad (2a)$$

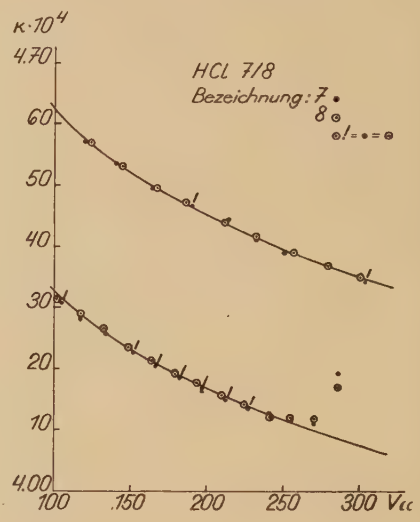


Fig. 4a

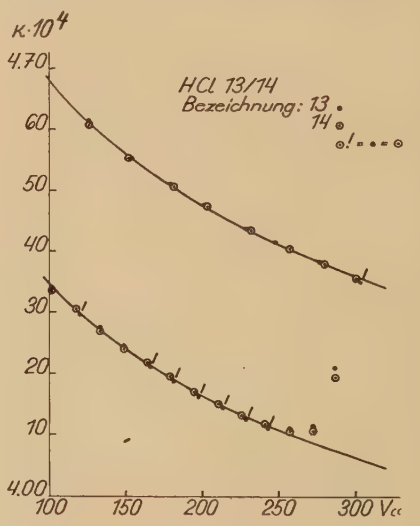


Fig. 4b

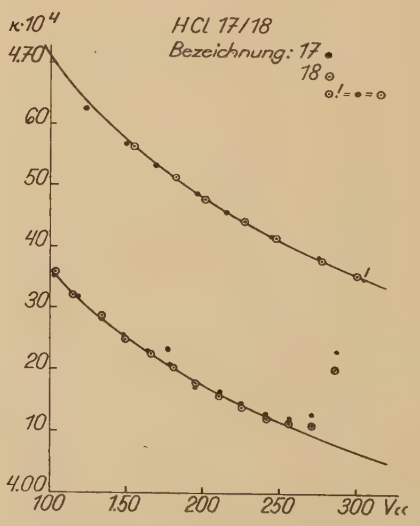


Fig. 4c

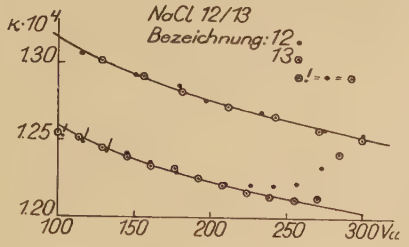


Fig. 5a

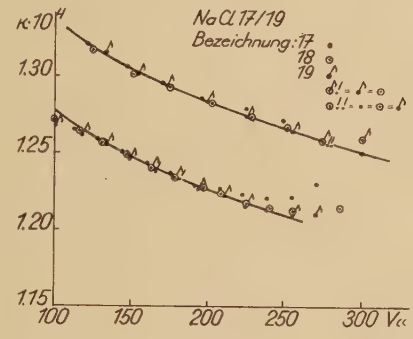


Fig. 5b

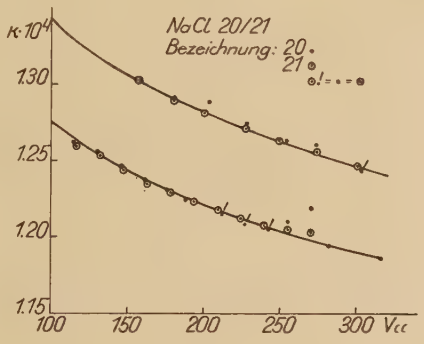


Fig. 5c

Mit diesen Gleichungen wurden die Kurven in den Figuren 4a—c und 5a—c berechnet; sie stellen für die Versuche der Fig. 2a—c und 3a—c die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von Proben der Lösung auf dem Filter (obere Kurve) und der Filtratteile (untere Kurve) von dem in der beschriebenen Weise zugeordneten Restvolumen V der Lösung auf dem Filter dar. Zum Vergleich des Kurvenabstandes und der Steigungsgrade der Kurven für HCl und NaCl sei bemerkt, daß in den Fig. 5a—c (NaCl) der 2,5fache Ordinatenmaßstab der Fig. 4a—c (HCl) verwandt wurde.

Um Vergleichswerte für die Änderung des Kurvenabstandes im Verlauf der Versuche und für die Änderung des Steigungsgrades der Kurven mit der Umdrehungszahl des Rührers zu erhalten, wurden für alle ausgeführten Versuche die durch die Kurven gegebenen Leitfähigkeitswerte für die Restvolumina V auf dem Filter $V = 260$ ccm und $V = 140$ ccm ermittelt. Die Spalten 4—6 in Tabelle VII enthalten die Kurvenabstände in Differenzen der spezifischen Leitfähigkeit für die genannten V-Werte und die daraus gebildeten Mittelwerte. Es zeigt sich, daß sowohl bei den Versuchen mit HCl wie auch mit NaCl die einzelnen Kurvenabstände während des Versuchs, also mit abnehmendem Volumen auf dem Filter, zunehmen; die Kurven streben also nicht einem Schnittpunkt oder Vereinigungspunkt zu, bei dem die spezifische Leitfähigkeit der Filtrate gleich der der Lösung auf dem Filter würde.

Das Anwachsen der Kurvenabstände zeigt sich bei den Versuchen mit NaCl allerdings weniger einheitlich, weil hier die Differenzwerte

Tabelle VII.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	11
Lösung	Versuch Nr.	Mittlere Umdreh. d. Rührers	Kurvenabstand $\Delta\varkappa \cdot 10^4$			$\Delta c \cdot 10^4$	$(\varkappa_{140}-\varkappa_{260})\cdot 10^4$		$(c_{140}-c_{260})\cdot 10^4$	
			$V=260$ ccm	$V=140$ ccm	Mittel		Lsg. auf d. Filter	Filtrat	Lsg. auf d. Filter	Filtrat
HCl $1{,}042\cdot 10^{-3}$ normal	4—6	16,1	0,236	0,253	0,245	0,581	0,131	0,114	0,310	0,270
	7, 8	33,7	0,276	0,288	0,282	0,668	0,153	0,141	0,363	0,234
	9, 10	58,8	0,290	0,312	0,301	0,713	0,168	0,146	0,398	0,346
	11, 12	89,0	0,298	0,326	0,312	0,739	0,178	0,150	0,422	0,355
	13, 14	118	0,301	0,323	0,312	0,739	0,183	0,161	0,434	0,382
	15, 16	145	0,298	0,325	0,312	0,739	0,186	0,159	0,441	0,377
	17, 18	178	0,294	0,328	0,311	0,737	0,199	0,165	0,472	0,391
	19—24	211	0,289	0,326	0,308	0,730	0,204	0,167	0,483	0,396
NaCl $1{,}000\cdot 10^{-3}$ normal	3—6	9,9	0,007	0,008	$0{,}007_5$	0,060	0,060	0,015	0,129	0,121
	7, 8	29,8	0,027	0,028	$0{,}027_5$	0,222	0,027	0,026	0,218	0,210
	9—11	55,2	0,045	0,045	0,045	0,363	0,032	0,032	0,258	0,258
	12, 13	88,3	0,052	0,055	$0{,}053_5$	0,431	0,036	0,033	0,290	0,266
	14, 16	120	0,051	0,062	$0{,}051_5$	0,415	0,041	0,040	0,331	0,323
	17—19	151	0,052	0,059	$0{,}055_5$	0,448	0,047	0,045	0,379	0,363
	20, 21	199	0,058	0,065	$0{,}061_5$	0,496	0,054	0,047	0,435	0,379

so klein sind, daß die Meßfehler einen merklichen Einfluß erhalten. Bei kleinen Umdrehungszahlen des Rührers wachsen die Kurvenabstände mit der Umdrehungszahl und werden schließlich nahezu konstant, also unabhängig von der Rührgeschwindigkeit. In den Spalten 8 und 9 der Tabelle VII sind die Zunahmen der spezifischen Leitfähigkeiten für die einzelnen Kurven zwischen den zwei genannten V-Werten 140 ccm und 260 ccm angegeben, also ein relatives Maß für den Steigungsgrad der Kurven. Entsprechend der schon festgestellten Tatsache, daß die Kurvenabstände bei jeder Versuchsgruppe mit abnehmenden V-Werten zunehmen, ergibt sich, daß der Steigungsgrad der Filtratkurven stets kleiner ist als der der Kurven für die Lösung auf dem Filter. Ferner zeigt sich eine Zunahme des Steigungsgrades mit der Umdrehungszahl des Rührers; daraus folgt eine entsprechende Zunahme der Siebwirkung. Ein Vergleich der Kurvenbilder und der Zahlen der Tabelle VII zeigt, daß sich bei den HCl-Versuchen bedeutend größere Kurvenabstände und Steigungsgrade ergeben als bei den Versuchen mit NaCl. Um auf den Unterschied im Siebeffekt der Membran zwischen den beiden Elektrolyten schließen zu können, muß beachtet werden, daß die Äquivalentleitfähigkeit der Salzsäure bedeutend größer ist als die des Kochsalzes. Man kann bei den geringen Konzentrationen und nicht sehr großen Konzentrationsunterschieden die für $1 \cdot 10^{-3}$ normale Lösungen bei 25° C geltenden Äquivalentleitfähigkeiten als konstante Größen zur Berechnung der Konzentrationsdifferenzen aus den Leitfähigkeitsdifferenzen verwenden. Dabei wurden in die Kohlrausch'sche Leitfähigkeitsgleichung die Werte 422,1 für Salzsäure (nach Parker) und 123,7 für NaCl (nach Shedlovsky) eingesetzt. In den Spalten 7, 10 und 11 der Tabelle VII befinden sich die den Werten der Spalten 6, 8 und 9 entsprechenden Konzentrationsdifferenzen. Es zeigt sich, daß die Konzentrationsdifferenzen zwischen der Lösung auf dem Filter und den Filtratteilen wie auch die Konzentrationszunahme für die hier gewählte Volumverringerung auf dem Filter und damit also der Siebeffekt der Membran für Salzsäure bedeutend größer ist als für Kochsalz.

Nach Erschler[12]) soll die Siebwirkung der Membran verschwinden, wenn die Lösung auf dem Filter nicht gerührt wird.

Es wurden mit HCl- und NaCl-Lösung Versuche angestellt, bei denen der Rührer nicht in Tätigkeit war. Tabelle VIII zeigt die Ergebnisse

Tabelle VIII.

Versuch HCl		1 $\varkappa \cdot 10^4$	2 $\varkappa \cdot 10^4$	3 $\varkappa \cdot 10^4$
Lösung auf dem Filter am Anfang		4,367	4,367	4,353
am Ende		4,383	4,390	4,381
am Ende nach 4 Min. Rühren				4,397
Filtratteil	1	4,244	4,274	4,281
	2	4,290	4,298	4,295
	3	4,308	4,320	4,313
	4	4,316	4,321	4,314
	5	4,319	4,324	4,312
	6	4,319	4,322	4,315
	7	4,321	4,325	4,316
	8	4,325	4,328	4,317
	9	4,327	4,332	4,322
	10	4,329	4,334	4,322
	11	4,332	4,334	4,322
	12	4,339	4,339	4,326
	13	4,343	4,345	4,329
Filtrationsgeschwindigkeit ccm/min		3,52	3,56	3,52
Wirksamer Druck im Mittel		682,6 mm Hg		

bei 3 Versuchen mit HCl-Lösung. Die spezifische Leitfähigkeit der Filtratteile liegt während der ganzen Versuchsdauer unter dem Wert für die Lösung auf dem Filter, es scheint also eine geringe Siebwirkung vorzuliegen. Die spezifische Leitfähigkeit der Filtratteile steigt im Verlauf der Versuche an. Auch die Lösung auf dem Filter zeigt einen geringen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit; es wurden hier zwecks Vermeidung einer Rührwirkung nur vor Beginn und nach Beendigung der Versuche Proben entnommen; bei Versuch 3 ergab sich ein Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung auf dem Filter, als nach Ende des Versuchs kurze Zeit gerührt wurde. Die Filtratteile der NaCl-Lösung (Tabelle IX) haben eine etwas größere spezifische Leitfähigkeit als die Lösung auf dem Filter. Der Anstieg der Werte während der Versuche ist kaum merklich. Nach Beendigung des Versuchs steigt die spezifische Leitfähigkeit der Restlösung auf dem Filter durch kurzes Rühren etwas an. Diese auch schon bei Versuch 3 mit der Salzsäure festgestellte Tatsache könnte als Beweis dafür dienen, daß sich im Verlauf der Filtration ohne Rühren der Lösung auf dem Filter durch die Siebwirkung der Membran eine Konzentrationserhöhung in der Nähe ihrer Oberfläche bildet. Erschler zeigt theoretisch[13]), daß diese Konzentrationserhöhung sehr rasch zu einem konstanten Wert höherer Konzentration in nächster Nähe der Membranoberfläche führen muß, wodurch dann bewirkt wird, daß das Filtrat

[12]) Erschler, loc. cit.

[13]) Siehe weiter unten.

Tabelle IX.

Versuch NaCl Nr.		1 $\varkappa \cdot 10^4$	2 $\varkappa \cdot 10^4$
Lösung auf dem Filter			
am Anfang		—	1,246
am Ende		1,252	1,250
nach Rühren		1,259	1,259
Filtratteil	1	—	1,302
	2	—	1,272
	3	1,268	—
	4	1,267	1,268
	5	1,267	1,267
	6	1,265	1,267
	7	1,265	1,268
	8	1,268	1,268
	9	1,268	1,268
	10	1,269	1,268
	11	1,270	1,268
	12	1,271	1,270
	13	1,267	1,267
Wirksamer Druck im Mittel		694,5 mm Hg	

konstant die Konzentration der Originallösung auf dem Filter zeigt. Wird jede Rührwirkung vermieden, so vermischt sich die Schicht mit der höheren Konzentration nicht mit dem übrigen Teil der Lösung auf dem Filter; im größten Teil der nicht gerührten Lösung ist keine Konzentrationsveränderung bemerkbar, und die Filtrate zeigen die Konzentration der Originallösung. Die Siebwirkung wird also der Messung entzogen. Bezüglich der geringen Siebwirkung, die bei den Versuchen 1—3 mit Salzsäure gefunden wurde, muß gesagt werden, daß es nicht sicher ist, ob die unvermeidlichen kleinen Erschütterungen des Apparats während der Versuche nicht doch eine Rührwirkung ausgeübt haben. Es sei hier nochmals auf die Versuche von Biermann hingewiesen, der bei der Filtration von Salzsäurelösungen durch Kollodiumsäckchen keine Siebwirkung fand. Innerhalb der engen Kollodiumsäckchen ist eine unbeabsichtigte Bewegung der Lösungen viel weniger zu befürchten als in dem hier verwandten weiten Filteraufsatz. Die Frage, weshalb die Filtrate der NaCl-Lösung bei den Versuchen 1 und 2 eine höhere spezifische Leitfähigkeit haben als die Lösung auf dem Filter bedarf der weiteren Untersuchung.

Wie Tabelle X zeigt, war die Siebwirkung der Kollodiummembran für $1 \cdot 10^{-3}$ normale LiCl-Lösungen auch bei der höchsten Umdrehungszahl des Rührers noch sehr gering.

Die $MgCl_2$- und $BaCl_2$-Lösungen waren ebenfalls annähernd $1 \cdot 10^{-3}$ normal. Die Tabellen XI und XII zeigen, daß eine Siebwirkung nicht vorhanden war. Die spezifischen Leitfähigkeiten der $MgCl_2$-Filtrate nehmen bis zum Ende der

Tabelle X.

Versuch LiCl Nr.		1 $\varkappa \cdot 10^4$	2 $\varkappa \cdot 10^4$	3 $\varkappa \cdot 10^4$	4 $\varkappa \cdot 10^4$	5 $\varkappa \cdot 10^4$
Proben der Lösung auf dem Filter	1	1,114	1,111	1,112	1,122	1,117
	2	1,113	1,097	1,121	1,120	1,117
	3	1,114	1,109	1,123	1,124	1,118
	4	1,115	1,107	1,126	1,126	1,123
	5	1,126	1,110	1,127	1,131	1,131
	6	1,126	1,117	1,131	1,136	1,133
	7	1,133	1,120	1,136	1,141	1,141
Filtratteile	1	1,131	1,200	1,117	1,115	1,202
	2	1,105	1,104	1,101	1,099	1,114
	3	1,101	1,089	1,103	1,099	1,107
	4	1,102	1,086	1,099	1,100	1,102
	5	1,103	1,079	1,101	1,100	1,102
	6	1,102	1,079	1,103	1,103	1,103
	7	1,106	1,086	1,104	1,104	1,105
	8	1,107	1,086	1,106	1,106	1,108
	9	1,109	1,090	1,109	1,109	1,111
	10	1,108	1,092	1,100	1,111	1,113
	11	1,112	1,094	1,113	1,112	1,115
	12	1,115	1,096	1,114	1,113	1,120
	13	1,113	1,096	1,116	1,113	1,119
Wirksamer Druck mm Hg		686,5	686,2	684,6	685,6	687,1
Umdrehungen des Rührers pro Min. . . .		75,2	105,0	106,1	163,2	175,1

Tabelle XI.

Versuch $MgCl_2$ Nr.		1 $\varkappa \cdot 10^4$	2 $\varkappa \cdot 10^4$
Proben der Lösung auf dem Filter	1	1,324	1,329
	2	1,323	1,325
	3	1,322	1,329
	4	1,311	1,324
	5	1,308	1,324
	6	1,307	1,320
	7	1,311	1,315
	8	—	1,315
Filtratteile	1	1,337	1,326
	2	1,331	1,322
	3	1,327	1,323
	4	1,325	1,321
	5	1,320	1,321
	6	—	1,326
	7	1,313	1,321
	8	1,303	1,318
	9	1,313	1,317
	10	1,313	1,316
	11	1,310	1,316
	12	1,307	1,314
	13	—	—
Wirksamer Druck mm Hg .		677,0	671,5
Umdrehungen des Rührers pro Min.		101,0	100,0

Versuche etwas ab, wie auch die der Lösungen auf dem Filter.

Tabelle XII.

Versuch $BaCl_2$ Nr.		1 $\varkappa \cdot 10^4$	2 $\varkappa \cdot 10^4$	3 $\varkappa \cdot 10^4$	4 $\varkappa \cdot 10^4$
Proben der Lösg auf dem Filter .	1	1,369	1,375	1,366	1,378
	2	1,369	1,385	1,366	1,376
	3	1,374	1,378	1,365	1,373
	4	1,373	1,376	1,365	1,373
	5	1,370	1,373	1,361	1,376
	6	1,372	1,379	—	1,380
	7	1,371	—	—	—
Filtratteile	1	0,950	1,374	1,367	1,372
	2	1,286	1,379	1,364	1,371
	3	1,333	1,377	1,365	1,368
	4	1,352	1,373	1,371	1,378
	5	1,361	1,379	1,365	1,371
	6	1,365	1,374	1,360	1,369
	7	1,368	1,372	1,359	1,380
	8	1,368	1,373	1,364	1,377
	9	1,372	1,373	1,372	1,378
	10	1,372	1,382	1,375	1,378
	11	1,372	1,374	1,366	1,377
	12	1,173	1,373	1,366	1,375
	13	1,372	1,370	1,371	—
Wirksamer Druck mm Hg		659,1	673,0	678,0	681,0
Umdrehungen des Rührers pro Min.		86,0	88,5	194,4	191,0

Die Bedeutung der Konstanten a und K.

Die gefundene Tatsache, daß die Größen a und K mit der Intensität des Rührens steigen, zeigt, daß es sich hierbei nicht um charakteristische Konstanten der Membran handeln kann; denn sonst müßten sich die Eigenschaften der Membran mit der Geschwindigkeit des Rührers ändern, wozu keine Gründe ersichtlich sind. Die Größen a und K kommen also offenbar durch eine gemeinsame Wirkung der Siebeigenschaften der Membran und der Rührung zustande. Bei Erschler hat eine Rechengröße α zur zahlenmäßigen Darstellung der Siebwirkung folgende Bedeutung: Man kann sich die Gesamtmenge der filtrierten Lösung in zwei Teile zerlegt denken, von denen der eine Bruchteil α semipermeabel filtriert, also in reines Lösungsmittel und gelösten Stoff zerlegt wurde, der in der Lösung auf dem Filter zurückblieb, während der übrige Teil unverändert durch das Filter ging. Ist V das Volumen der Lösung auf dem Filter in ccm, m die Gesamtmenge der gelösten Substanz auf dem Filter (Mole oder Grammäquivalente), so ist

$$C = \frac{m}{V} \qquad (3)$$

die Konzentration der Lösung auf dem Filter. Wird die Menge dV der Lösung filtriert, so wäre der Verlust an gelöster Substanz auf dem Filter, wenn keine Siebwirkung vorhanden wäre, $dm = C \cdot dV$; wegen der Siebwirkung muß dm jedoch kleiner werden, und zwar nach der Definition der Größe α

$$dm = C \cdot dV\,(1 - \alpha). \qquad (4)$$

Da die Konzentration in der Filtratmenge dV gleich $C\,(1-\alpha)$ ist, gilt für die Siebkonstante φ nach Manegold und Hofmann

$$\varphi = \frac{C(1-\alpha)}{C} = 1-\alpha.$$

Der zurückgehaltene Elektrolyt wird sich, wenn die Lösung nicht gerührt wird, in nächster Nähe der Membran ansammeln und dort eine mit dem Fortgang der Ultrafiltration an Konzentration zunehmende dünne Lösungsschicht bilden. Erreicht die Konzentration dieser Schicht den Wert $\frac{C}{1-\alpha}$, so hat die Filtratkonzentration den Wert C, d. h. sie ist gleich der Konzentration der Originallösung. Jetzt kann die Konzentration in der Lösungsschicht auf der Membran nicht mehr zunehmen, da jetzt die Zahl der mit jedem Volumteil dV durch das Filter gehenden Mole Elektrolyt gleich $dm = C \cdot dV$, also gerade so groß ist, wie die Molzahl, welche der Schicht aus der Lösung auf dem Filter zuströmt. Daraus ist zu schließen, daß sich die Siebwirkung nicht bemerkbar macht, wenn die Lösung nicht gerührt wird. Wird nun die Lösung gerührt, so hängt es offenbar von der Stärke der Rührwirkung ab, ob der sich an der Membranoberfläche ansammelnde Elektrolyt dauernd vollständig in der Lösung verteilt wird. Ist dies der Fall, so wird also die Konzentration in der Gesamtlösung auf dem Filter mit dem Fortgang der Filtration steigen, während die Konzentration im Filtrat, beginnend bei einem tiefsten Anfangswert, der unter der Konzentration der Originallösung liegt, ebenfalls gemäß der Zunahme der Konzentration in der Lösung auf dem Filter ansteigt. Wenn die Konzentration in der Lösung auf dem Filter den Wert $\frac{C}{1-\alpha}$ erreicht hat, muß natürlich die in diesem Augenblick erscheinende Filtratmenge dV die Konzentration C zeigen. Jedoch jetzt muß die Konzentration der Lösung auf dem Filter weiter steigen, weil ihr Volumen dauernd abnimmt, und Elektrolyt von der Membran zurückgehalten wird; entsprechend steigt auch die Filtratkonzentration. Die vorliegenden Beobachtungen zeigen nun eindeutig, daß die Konzentrationszunahme in der Lösung auf dem Filter und in den Filtratproben mit Zunahme der Rührgeschwindigkeit ansteigt. Es ist also nicht

möglich, daß der eben beschriebene Zustand erreicht war. Es muß vielmehr angenommen werden, daß die Stauung des an der Membran zurückgehaltenen Elektrolyts sich rascher bildete, als sie auch bei der höchsten hier angewandten Rührgeschwindigkeit dauernd vollständig zerteilt werden konnte. Es wurden also Fälle beobachtet, die zwischen dem Zustand der vollständigen Ruhe der Lösung auf dem Filter und der zur dauernden vollständigen Zerteilung des zurückgehaltenen Elektrolyts notwendigen Rührgeschwindigkeit lagen. Es muß angenommen werden, daß sich trotz des Rührens eine allerdings mit der Rührgeschwindigkeit abnehmende Konzentrationssteigerung an der Oberfläche der Membran ausbilden konnte.

Man kann nun die Größen a und K rechnerisch deuten, wenn man von der dünnen Schicht an der Oberfläche der Membran absieht und nur die Konzentrationszunahme in der gerührten Lösung betrachtet. Setzt man demgemäß a an Stelle von α in Gleichung (4), so bedeutet

$$dm = C \cdot dV\,(1 - a) \qquad (4a)$$

jetzt den Verlust an Elektrolyt in der gerührten Lösung. Nun kann man allgemein für die Konzentrationsänderung auf dem Filter die Differentialgleichung

$$dC = \left(\frac{\partial C}{\partial m}\right) dm + \left(\frac{\partial C}{\partial V}\right) dV$$

schreiben. Setzt man die durch Differentiation der Gleichung (3) nach V und m erhaltenen partiellen Differentialquotienten in (5) ein, so ergibt sich nach Umformen

$$dC = \frac{V \cdot dm - m \cdot dV}{V^2}. \qquad (6)$$

Setzt man in (6) die Werte für m aus Gleichung (3) und für dm aus (4a) ein, so erhält man die einfache Beziehung

$$\frac{dC}{C} = -a \cdot \frac{dV}{V}. \qquad (7)$$

Durch Integration folgt

$$\ln C = -a \ln V + \ln k \qquad (8)$$

oder

$$\lg C = -a \lg V + \lg k \qquad (8a)$$

oder

$$C = k \cdot V^{-a}. \qquad (9)$$

Bildet man unter Verwendung von (9) das Verhältnis einer Konzentration C der Lösung auf dem Filter zu einer beliebigen Zeit während der Filtration zur Anfangskonzentration C_0, so erhält man

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-a} \text{ oder } C = C_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{a}.$$

Diese Gleichung ist identisch mit der Gleichung (7) in der Arbeit von Manegold und Hofmann, wenn man $a = 1 - \varphi$ setzt.

Kann man, wie bei der vorliegenden Untersuchung, die spezifische Leitfähigkeit proportional der Konzentration setzen, so gilt nach (8a)

$$\lg \varkappa = -a \lg V + \lg K. \qquad (8b)$$

oder nach (9)

$$\varkappa = K V^{-a}. \qquad (9a)$$

Tabelle XIII. Filtration von HCl-Lösungen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr.	Wirksamer Druck mm Hg	Umdreh. des Rührers pro Min.	Volumen pro Filtratteil ccm	Filtrat.-Geschw. ccm / Min.	Durchlässigkeit $D \cdot 10^7$	Mittlere Temperatur ° C	Filtrat		Lösung auf dem Filter	
							a'	K'	a	K
4	673	15,8	15,08	3,50	6,31	21,1				
5	675	16,1	15,08	3,49	6,27	21,1	0,0437	5,28	0,0474	5,70
6	673	16,4	15,15	3,45	6,22	20,9				
7	663	33,3	15,15	3,52	6,44	22,7				
8	661	34,1	15,15	3,49	6,40	22,7	0,0546	5,57	0,0554	5,97
9	667	58,3	15,08	3,45	6,27	21,3				
10	668	59,2	15,23	3,38	6,14	20,5	0,0571	5,63	0,0604	6,14
11	678	89,1	15,22	3,70	6,62	23,8				
12	675	88,8	15,19	3,62	6,50	23,3	0,0587	5,68	0,0642	6,28
13	678	118,3	15,22	3,58	6,40	22,5				
14	676	118,5	15,22	3,56	6,39	22,4	0,0623	5,79	0,0654	6,33
15	673	147,1	15,19	3,48	6,27	21,9				
16	676	142,1	15,15	3,53	6,34	21,3	0,0616	5,77	0,0667	6,37
17	674	175,7	15,23	3,40	6,12	21,1				
18	677	181,1	15,15	3,43	6,14	21,4	0,0636	5,85	0,0714	6,54
19	685	212,4	15,19	3,43	6,08	20,7				
20	685	209,0	15,15	3,45	6,12	20,9	—	—	0,0730	6,63
21	686	213,7	15,19	3,52	6,22	21,3				
22	679	213,5	15,38	3,56	6,36	22,6				
23	678	208,8	15,35	3,61	6,46	22,7	0,0644	5,90	—	—
24	678	210,0	15,31	3,52	6,30	22,0				

Tabelle XIV. Filtration von NaCl-Lösungen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr.	Wirksamer Druck mm Hg	Umdreh. des Rührers pro Min.	Volumen pro Filtratteil ccm	Filtrat.-Geschw. ccm Min.	Durchlässigkeit $D \cdot 10^7$	Mittlere Temperatur ° C	Filtrat		Lösung auf dem Filter	
							a'	K'	a	K
3	685	10,0	15,6	4,05	7,17	21,5				
4	684	10,3	15,5	3,98	7,06	20,8	0,0190	1,39	0,0216	1,42
5	686	9,2	15,6	4,12	7,28	21,7				
6	687	10,2	15,5	3,97	7,01	20,9				
7	687	31,4	15,5	4,26	7,52	22,2	0,0326	1,48	0,0344	1,53
8	688	28,2	14,8	4,19	7,38	22,0				
9	682	55,4	15,4	4,48	7,97	20,6				
10	682	55,4	15,4	4,49	7,99	20,8	0,0396	1,51	0,0407	1,58
11	683	54,8	15,4	4,46	7,92	20,9				
12	681	87,4	15,4	4,41	7,85	20,4	0,0440	1,54	0,0466	1,63
13	679	89,2	15,4	4,39	7,84	20,8				
14	689	120,6	15,9	4,22	7,43	20,7				
15	688	119,4	15,5	4,18	7,36	20,7	0,0512	1,61	0,0515	1,69
16	687	120,0	15,6	4,18	7,38	20,7				
17	685	151,6	15,6	4,16	7,37	20,9				
18	685	150,9	15,4	4,09	7,25	20,1	0,0603	1,69	0,0588	1,75
19	684	149,6	15,3	4,09	7,25	20,4				
20	677	199,1	15,1	4,07	7,29	20,3	0,0616	1,69	0,0675	1,83
21	678	199,1	15,3	4,04	7,23	20,5				

Tabelle XV. Filtration von KCl-, RbCl- und NH_4Cl-Lösungen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Lösungn. $1 \cdot 10^{-3}$ normal	Nr.	Wirksamer Druck mm Hg	Umdreh. des Rührers pro Min.	Volumen pro Filtratteil ccm	Filtrat.-Geschw. ccm Min.	Durchlässigkeit $D \cdot 10^7$	Mittlere Temperatur ° C	Filtrat		Lösung auf dem Filter	
								a'	K'	a	K
KCl	1	581	7,4	11,5	4,33	9,03	22,2	0,0042	1,51	0,0190	1,66
	2	592	26,0	11,5	4,53	9,30	22,4	0,0242	1,66	0,0376	1,85
	3	602	65,0	11,0	5,10	10,27	22,4	0,0326	1,72	0,0448	1,93
	4	587	104,3	11,3	4,27	8,81	21,0	0,0330	1,71	0,0456	1,93
	5	590	157,3	11,1	4,24	8,71	21,0	0,0364	1,73	0,0526	2,06
RbCl	1	589	6,8	11,3	4,20	8,64	19,5	~0	~0	0,0014	1,59
	2	595	19,0	11,4	4,32	8,80	21,9	0,0212	1,69	0,0366	1,92
	3	597	33,2	11,5	4,37	8,88	21,4	0,0232	1,72	0,0378	1,94
	4	586	66,7	11,9	3,98	8,24	19,2	0,0332	1,78	0,0432	1,99
	5	589	100,0	11,5	4,13	8,50	19,3	0,0338	1,78	0,0466	2,01
	6	598	147,0	11,5	4,21	8,53	19,9	0,0378	1,82	0,0552	2,13
	7	591	202,8	11,6	4,14	8,50	20,1	0,0398	1,85	0,0572	2,16
NH_4Cl	1	597	6,7	10,2	4,14	8,41	19,5	0,0098	1,55	0,0141	1,61
	2	594	18,4	10,9	4,31	8,80	20,8	0,0208	1,62	0,0300	1,77
	3	600	30,1	10,9	4,31	8,72	20,7	0,0248	1,65	0,0354	1,82
	4	594	56,2	10,7	4,15	8,48	20,3	0,0370	1,74	0,0438	1,91
	5	592	111,8	10,9	3,98	8,15	20,0	0,0348	1,72	0,0496	1,98
	6	588	159,8	11,2	4,14	8,54	19,6	0,0433	1,79	0,0576	2,07

Die Gleichungen (8b) und (9a) sind identisch mit den Gleichungen (1) und (1a). Dort ergaben sich diese Gleichungen empirisch aus dem bei allen Versuchen gefundenen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung auf dem Filter, $\lg \varkappa \cdot 10^4$, und dem Logarithmus ihres Volumens. Die Tabellen XIII—XV zeigen die Zunahme von a mit der Umdrehungszahl des Rührers, also mit der Intensität der Rührwirkung. Die Konstante K stellt nach den Gleichungen (8b) und (9a) die spezifische Leitfähigkeit der Lösung auf dem Filter dar, wenn deren Volumen = 1 ccm geworden ist. K ist somit von der Konzentration der zur Filtration kommenden Lösung und von a abhängig. Auch K steigt mit der Rührgeschwin-

ligkeit. In Fig. 6 sind sämtliche bei den Untersuchungen mit den 5 Elektrolyten gefundenen a-Werte in Abhängigkeit von der Umdrehungszahl

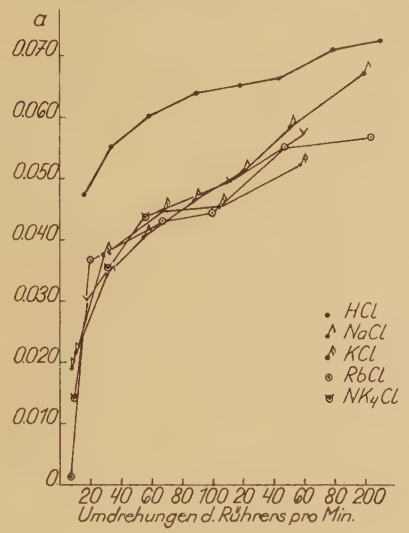


Fig. 6

des Rührers dargestellt. Alle Kurven zeigen den starken Anstieg der meßbaren Siebwirkung bei kleinen Rührgeschwindigkeiten. Während wenigstens bei mittleren Rührgeschwindigkeiten die a-Werte der vier Elektrolyte NaCl, KCl, RbCl und NH_4Cl ziemlich nahe beieinander liegen, ohne daß eine eindeutige Abhängigkeit vom Atomgewicht bzw. Ionenvolumen des Kations erkennbar wäre, ist die Siebwirkung für die Salzsäure bedeutend größer als für die übrigen Elektrolyte. Eine Bestimmung der a-Werte über die Umdrehungszahl 200 hinaus war nicht möglich, weil dann der Trichter, der sich in der Lösung durch die Zentrifugalkraft bildete, mit seiner unteren Spitze die Membran erreichte. Dadurch wurden durch weitere Steigerung der Umdrehungszahl zunehmende Teile der Membranfläche von der Filtration ausgeschaltet, so daß vergleichbare Werte nicht erwartet werden konnten. Bei weiter steigender Rührwirkung sollten sich die a-Werte einem für den betreffenden Elektrolyt gültigen Grenzwert $= a$ nähern.

Die Abhängigkeit der Konstanten a und K von der Konzentration der ultrafiltrierten Lösung.

Es wurden HCl-Lösungen verschiedener Normalität unter sonst gleichen Bedingungen, also vor allem konstanter Umdrehungszahl des Rührers, ultrafiltriert. Tabelle XVI und Fig. 7 zeigen

Tabelle XVI.

1 Versuch Nr.	2 Normalität der HCl-Lsg. $n \cdot 10^2$	3 Umdreh. des Rührers pro Min.	4 Mittlere Temperatur ° C	5 Wirksamer Druck mm Hg	6 Durchlässigkeit $D \cdot 10^7$	7 Filtrat a'	8 Filtrat K'	9 Lösung auf dem Filter a	10 Lösung auf dem Filter K	11 $G \cdot 10^6$
HCl $^{25}/_{26}$	1,029	106,8	22,3	680,0	6,35	0,0078	44,16	0,0082	44,02	7,7
$^{27}/_{28}$	0,617	106,7	22,3	681,2	6,35	0,0079	26,75	0,0124	27,53	7,4
$^{29}/_{30}$	0,309	104,7	21,3	674,8	6,21	0,0176	14,12	0,0220	14,87	7,7
$^{31}/_{32}$	0,1029	105,5	21,8	665,5	6,33	0,0625	6,00	0,0649	6,34	8,0
$^{33}/_{34}$	0,0617	106,9	21,8	666,9	6,36	0,111	4,50	0,114	4,85	8,0
$^{35}/_{36}$	0,0368	106,9	22,7	676,9	6,35	0,225	4,63	0,204	5,08	9,4
$^{37}/_{38}$	0,0364	109,0	20,5	675,9	6,09	0,235	4,78	0,210	5,18	9,3
$^{39}/_{40}$	0,0360	108,8	21,5	674,3	6,19	0,226	4,54	0,208	5,05	9,4
$^{41}/_{42}$	0,0354	108,2	20,8	673,8	6,05	0,238	4,66	0,209	5,02	9,5
$^{43}/_{44}$	0,0350	110,0	20,1	675,8	5,81	0,238	4,59	0,213	5,03	9,4
$^{45}/_{46}$	0,0309	105,2	20,8	670,7	6,20	0,233	3,87	0,236	4,89	8,9
$^{47}/_{48}$	0,0103	105,5	20,7	671,2	6,12	0,472	3,86	0,496	7,59	9,3

die Ergebnisse. Die verwandte Kollodiummembran war nicht dieselbe wie bei den Versuchen mit HCl 1—24. Mit zunehmender Konzentration zeigt sich eine außerordentlich starke Zunahme der Siebwirkung; bei der Normalität $n = 1 \cdot 10^{-4}$ erreicht a den Wert 0,496, d. h. also, daß ungefähr die Hälfte der Salzsäurelösung bei der Ultrafiltration in reines Lösungsmittel und gelösten Stoff getrennt wird[14]). Andererseits ist die Siebwirkung bei der Normalität $1 \cdot 10^{-2}$ schon sehr gering und scheint sich bei weiter steigender Konzentration sehr langsam dem Werte 0 zu nähern. Die Konstante K durchläuft ein Minimum zwischen den Normalitäten $1 \cdot 10^{-2}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ der Salzsäurelösung. Bei den Versuchen 35 bis

[14]) Hierbei sind jedoch die in der unmittelbar an der Membran befindlichen Schicht angereicherten Mengen nicht berücksichtigt.

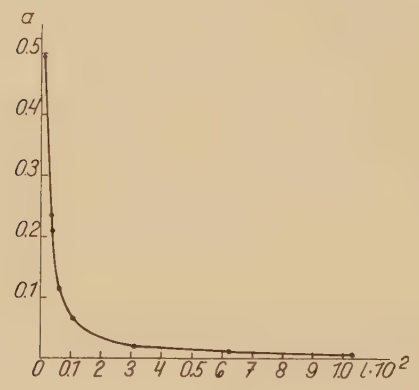


Fig. 7

44 unterscheiden sich die Konzentrationen der Salzsäurelösungen nur wenig. Die nahe beieinander liegenden Werte für a und K zeigen wieder die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Berechnet man die absoluten Mengen G der Grammäquivalente HCl, welche bei der Ultrafiltration zwischen dem Anfangsvolumen der Lösung auf dem Filter $V_0 = 300$ n und einem Endvolumen von 100 ccm von der Membran zurückgehalten werden[14]), so ergeben sich die Zahlen der Spalte 11 der Tabelle XVI. Es erscheint auffallend, daß trotz der großen Unterschiede der a- und K-Werte die G-Werte recht wenig verschieden sind. Sie steigen offenbar mit steigenden a-Werten, aber immerhin nur um höchstens etwa 25 Proz., während die a-Werte um das 60fache wachsen. Es sei noch bemerkt, daß die Versuche HCl 35 bis 44 mit sehr kleinen Konzentrationsdifferenzen der Ausgangslösungen zeitlich vor den Versuchen HCl 25 bis 34 und 45 bis 48 ausgeführt wurden. Die G-Werte der Versuche HCl 35 bis 44 stimmen nämlich zwar untereinander sehr gut überein, fügen sich aber nicht ganz in den Gang der übrigen Werte der anderen Versuche ein. Vielleicht kann eine gewisse Änderung der Eigenschaften der Membran dafür verantwortlich gemacht werden.

Die Gültigkeit der a- und K-Werte.

Die bei den verschiedenen Umdrehungszahlen des Rührers gefundenen Werte der Konstanten a und K der Gleichung (1a) dürfen keineswegs etwa als Standardwerte für die Ultrafiltration der betreffenden Elektrolyte unter den beschriebenen Bedingungen durch Kollodiummembranen gelten. Die wiederholt erwiesene gute Reproduzierbarkeit der Werte erstreckt sich im allgemeinen auf Versuche, die mit derselben Membran hintereinander im Abstand von höchstens 24 Stunden unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden. Es wurde allerdings gelegentlich auch eine weitergehende Reproduzierbarkeit gefunden. So zeigt zum Beispiel ein Vergleich der Versuche HCl 13/14 (Tabelle XIII) und HCl 31/32 (Tabelle XVI), die mit HCl-Lösungen derselben Konzentration und bei nicht sehr verschiedenen Umdrehungszahlen des Rührers, aber mit verschiedenen Membranen und im Abstand von mehreren Monaten ausgeführt wurden, sehr gut übereinstimmende a- und K-Werte. Vielfache Erfahrungen zeigen aber, daß diese weitgehende Reproduzierbarkeit der Siebwirkung nicht immer eintritt. Bei Verwendung von Kollodiummembranen verschiedener Herstellungszeit und Vorbehandlung (Kollodiumlösungen verschiedenen Alters, verschiedene Lagerzeit der fertigen Membran, verschiedene Lösungen, die vor den zu vergleichenden Versuchen durch die Membran ultrafiltriert wurden) können größere Abweichungen der gefundenen Werte auftreten.

Zur vorläufigen Prüfung der Frage, ob durch die Ultrafiltration eines Sols die Siebwirkung einer Membran für Kristalloidelektrolyte wesentlich beeinflußt werden kann, wurden die Versuche HCl 49 bis 59 angestellt (Tabelle XVII). Es

Tabelle XVII.

1 Versuch Nr.	2 Normalität der HCl-Lsg. $n \cdot 10^2$	3 Umdreh. des Rührers pro Min.	4 Mittlere Temperatur ° C	5 Wirksamer Druck mm Hg	6 Durchlässigkeit $D \cdot 10^7$	7 Filtrat a'	8 Filtrat K'	9 Lösung auf dem Filter a	10 Lösung auf dem Filter K
HCl $^{49}/_{50}$	0,100	103,4	21,8	664,1	6,27	0,0635	6,01	0,0687	6,50
$^{51}/_{52}$					Fe_2O_3-Sol				
53	0,100	110,3*)	21,0	667,0	6,19	0,0725	6,34	0,0634	6,32
$^{54}/_{55}$	0,0480	107,5	19,7	671,7	6,72	0,166	4,03	0,155	5,09
$^{56}/_{57}$					Fe_2O_3-Sol				
$^{58}/_{59}$	0,0480	107,7	22,9	673,8	6,93	0,173	4,68	0,157	5,04

*) Mittel aus stark schwankenden Werten.

wurden HCl-Lösungen der Normalität $1 \cdot 10^{-3}$ und $4{,}80 \cdot 10^{-4}$ ultrafiltriert, und zwar vor (Versuche 49/50 und 54/55) und nach (Versuche 53 und 58/59) je zwei Ultrafiltrationen eines Eisenoxydsols. Die Ultrafiltrationen des Eisenoxydsols (Versuche 51/52 und 56/57) geschahen unter denen gleichen Bedingungen wie die der HCl-Lösungen, wurden aber nicht ausgewertet. Es kam hier darauf an, festzustellen, ob die Siebwirkung der Membran vor und nach der Ultrafiltration des Sols dieselbe geblieben sei. Es zeigte sich vor allem bei den Versuchen HCl 54/55 und 58/59 eine recht gute Übereinstimmung der a- und K-Werte. Bei Versuch HCl 53 traten durch Störungen in der Gleichstromleitung starke Schwankungen der Umdrehungszahl des Rührers ein. Hierauf scheint die weniger gute Übereinstimmung der a- und K-Werte zwischen den Versuchen HCl 49/50 und 53 zurückzuführen zu sein. Vergleicht man übrigens die Versuche HCl 49 bis 59 mit entsprechenden der Tabelle XVI, so findet man eine allerdings hier nur annähernde Übereinstimmung der a- und K-Werte der Versuche HCl 49/50 und 53 mit denen der Versuche HCl 31/32, die mit Lösungen derselben Konzentration und nicht sehr verschiedener Umdrehungszahl des Rührers ausgeführt wurden. Auch die a- und K-Werte der Versuche HCl 54/55 und 58/59 ordnen sich den Bedingungen entsprechend zwischen die Versuche HCl 33/34 und 35/36 ein.

Zusammenfassung.

Die Siebwirkung von Kollodiummembranen für die Elektrolyte HCl, LiCl, NaCl, KCl, RbCl, NH_4Cl, $MgCl_2$ und $BaCl_4$ in verdünnten wässerigen Lösungen wurde untersucht.

Bei den Lösungen von LiCl, $BaCl_2$ und $MgCl_2$ war eine Siebwirkung nicht meßbar.

Bei den übrigen Elektrolyten zeigte sich eine Zunahme des meßbaren Siebeffektes mit der Intensität des Rührens der Lösung auf dem Filter. Mit HCl-Lösungen verschiedener Konzentration wurde eine starke Zunahme der Siebwirkung mit abnehmender Konzentration gefunden.

Die Konzentration der Filtratteile und ihre Änderung mit dem Fortgang der Filtration soll in einer folgenden Untersuchung betrachtet werden.

Aus dem Institut für Zucker-Industrie, Physikalische Abteilung, zu Berlin.

Hilfsmittel bei der Teilchenzählung im Spalt-Ultramikroskop.

Von O. Spengler und H. Hirschmüller (Berlin).

(Eingegangen am 9. Dezember 1940)

Verff. haben im Rahmen einer zuckertechnischen Arbeit[1]) zahlreiche Teilchenzählungen mit dem Spalt-Ultramikroskop von Winkel-Zeiss vorgenommen. Dafür sollte wegen der großen Anzahl ähnlicher Messungen der Vorschlag von K. Hoffmann[2]) verwertet werden, der durch Anwendung einer überlasteten Quecksilber-Höchstdrucklampe photographische Aufnahmen ermöglichte, was wegen der geringen Lichtstärke der Spalt-Ultramikroskope und der kurzen Belichtungszeit, die wegen der Brown'schen Bewegung nötig ist, vorher nicht gelungen war. Wir konnten aber die Hochdrucklampe wegen der bei der starken Überlastung sehr geringen Lebensdauer[3]) nicht beibehalten, weil das für unsere Massenuntersuchungen wirtschaftlich nicht angängig war. Deshalb gingen wir auf Beck-Bogenlampen über, die durch die Kinotechnik sehr weit entwickelt sind. Um eine möglichst hohe Stromdichte und damit große Leuchtdichte zu erhalten, wählten wir dünne Kohlen, nämlich als negative Kohle die verkupferte Dochtkohle 10621 von 5 mm ⌀ und als positive Kohle die Marke „Mogul" von 6 mm ⌀ (Siemens-Plania-Werke). Statt der normalen Betriebsstromstärke von 40 A belasteten wir sie mit 100—120 A. Die Generatorspannung betrug 110 V, den einzigen Widerstand bildeten die Zuleitungen. Die Stelle größter Leuchtdichte, nämlich die Mitte der positiven Kohle, wurde auf dem Spalt abgebildet.

Wir konnten so natürlich nicht die 250000 Stilb der überlasteten Hg-Lampe erreichen, aber immerhin etwa die Leuchtdichte der Sonne von 120000 Stilb. Bei dieser Beleuchtung, Anwendung eines Okulars 1 x, Verwendung orthochromatischer Platten, Belichtungszeit $^1/_{20}$ s.,

[1]) Spengler und Hirschmüller, Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerind., Techn. T. **90**, 269 (1940).

[2]) K. Hoffmann, Kolloid-Z. **83**, 9 (1938).

[3]) Wie wir erfuhren, entwickelt die Firma Osram neue Höchstdrucklampen, die schon bei Normalbelastung weit höhere Leuchtdichten ergeben als bisher.

und eines Kontrastentwicklers gelangen uns gut auswertbare Aufnahmen. Unter weniger sauberen Umständen (weit geöffneter Spalt, Vorbelichtung der Platten, Quälen im Entwickler) konnten wir sogar bei $^1/_{300}$ s. Belichtungszeit noch Bilder erhalten, die allerdings zur Auszählung nicht mehr geeignet sind.

Um aus einer größeren Anzahl von Aufnahmen mitteln zu können, gingen wir zu kinematographischen Aufnahmen über. Wir verwandten eine Siemens-Kino-Kamera für 16 mm Schmalfilm mit einem über das Mikroskop schwenkbaren Mikrostativ von Busch, welches ein Hilfsokular besitzt, durch das man während einer Aufnahme beobachten kann. Wegen der starken Verkleinerung der Kamera konnten wir das zum Mikroskop gehörige Okular U 6 mit Zählnetz verwenden. Als Filmmaterial diente Agfa Isopan-Iss-Umkehrfilm, als Frequenz 16 Bilder/s. Fig. 1 zeigt als Beispiel das Bild eines sehr kolloidreichen Saftes der Zuckerherstellung (Rohsaft).

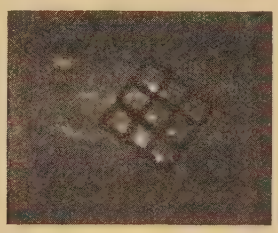


Fig. 1. Rohsaft.

Die Apparatur wurde ausgenutzt, um gleichzeitig einen Unterrichtsfilm für den Studienbetrieb des Instituts herzustellen. Der Film zeigt die Funktion und Handhabung des Ultramikroskops und Kolloidaufnahmen der wichtigsten Zuckerfabriksäfte. Um auch das bunte Schillern der Ringe und Scheibchen im Mikroskop zu zeigen, ist er z. T. auf Farbfilm aufgenommen.

Zählwerk.

Für subjektive Auszählungen stellten wir uns ein Zählwerk her, das sich im Gebrauch sehr bewährt hat (Fig. 2).

U ist ein periodischer Unterbrecher, z. B. ein Metronom, das bei jedem Schlag kurzzeitig einen elektrischen Kontakt schließt, T sind Druckschalter, Z sind Zählrelais, deren angezeigte Zahl für jeden durchgehenden Stromstoß um 1 steigt. Die

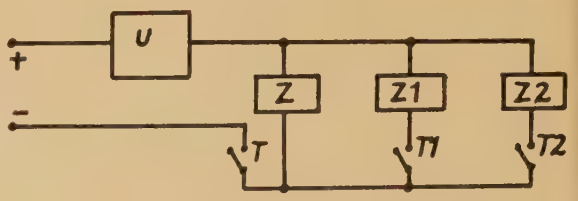


Fig. 2. Schaltung des Zählwerks.

Taste T wird während der ganzen Meßdauer mit der linken Hand gedrückt, bei Beendigung oder Störung losgelassen. Dadurch zählt der Zähler Z alle während der Meßdauer erfolgenden Metronomschläge. T 1 wird mit der rechten Hand gedrückt, sobald ein Teilchen in das Zählfeld eintritt, und gelöst, sobald es verschwindet. Die persönliche Reaktionszeit des Beobachters wird sich bei Drücken und Lösen ausgleichen. Geht ein Teilchen in der Zeit zwischen 2 Schlägen durch das Feld, so wird es trotz kurzer Betätigung von T 1 nicht von Z 1 mitgezählt, da nur während der Schläge ein Strom fließen kann. Bleibt das Teilchen während mehrerer Schläge im Feld, so wird es bei entsprechend langer Betätigung von T 1 auch mehrmals, für jeden Schlag einmal, von Z 1 gezählt, wie es auch sinngemäß richtig ist. Die Taste T 2, die den Zähler Z 2 einschaltet, wird mit einem anderen Finger der rechten Hand gedrückt, wenn 2 Teilchen gleichzeitig im Zählfeld sind. Sind einmal 3 Teilchen gleichzeitig im Zählfeld, so drückt man T 1 und T 2 gleichzeitig. Das Resultat der Auszählung ist $(Z1 + 2Z2)/Z$. Das Metronom U kann sehr schnell laufen, da man darauf nicht mehr zu achten braucht.

An dieser Stelle sei noch eine zeitsparende Einrichtung an der Durchflußküvette des Spalt-Ultramikroskops erwähnt. An der Kapillare der Durchflußküvette ist bekanntlich meist ein Gummischlauch mit Quetschhahn und Fülltrichter angebracht. Das gründliche Durchspülen von Trichter, Schlauch und Küvette nimmt wegen der Enge der Kapillare ziemlich viel Zeit in Anspruch. Wir brachten deshalb am Anschlußstutzen der Kapillare ein T-Stück an, auf das einerseits der Schlauch mit Quetschhahn und Trichter, andererseits ein zweiter Schlauch mit Quetschhahn geschoben ist, der in den Abflußtopf führt. Indem man diesen zweiten Quetschhahn öffnet, kann man sehr schnell Trichter und Schlauch auswaschen und mit der neuen Lösung füllen. Dann spült man ganz kurz durch Schließen dieses Hahns auch die Küvette.

Aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Breslau (Direktor: Prof. Dr.-Ing. Böning).

Raumladungen und Spannungsverteilung in Isolierstoffen.

Von P. Böning (Breslau). (Eingegangen am 5. November 1940)

In einer früheren Arbeit[1]), die eine allgemeine Darstellung der Adsorptionstheorie elektrischer Isolierstoffe bot, wurde als erste Folgerung aus dem Vorhandensein von Haft- und Gleitionen das Auftreten von Raumladungen und damit eine Verzerrung der Spannungsverteilung gefordert. Im folgenden sei hierauf näher eingegangen.

Wird ein elektrischer Isolierstoff zwischen Elektroden an eine Spannung gelegt, so setzen sich die Gleitionen unter dem Zwange des elektrischen Feldes in Bewegung. Hierdurch ergeben sich Veränderungen des elektrischen Zustandes, die verschieden sind je nach der Art des Stoffes, dem Ort innerhalb des Stoffes und dem Zeitpunkt der Beobachtung. Um einen Überblick über die verwickelten Verhältnisse zu gewinnen, ist es zweckmäßig, zunächst das Grundsätzliche hervorzuheben und später die Besonderheiten zu betrachten. Hierzu seien folgende Voraussetzungen getroffen[2]):

a) Der Isolierstoff befinde sich zwischen gleich großen, planparallelen Elektroden, die satt am Stoff anliegen (Plattenkondensator).

b) Der Stoff gehöre der Gruppe 3 an, enthalte also wesentlich nur Haft- und Gleitionen. Die Haftionen seien — wie in der Regel — negativ.

c) Die „Diaphragma"-Kanäle laufen geradlinig von Elektrode zu Elektrode durch den Stoff.

Es seien 4 Fälle herausgegriffen:

1. (Fig. 1). Im ersten Augenblick des Anlegens einer konstanten Spannung an die Elektroden sind die Gleitionen noch an ihrem Platz und neutralisieren die Haftionen. Es geht nur ein elektrischer Fluß von der Anode zur Kathode. Ist die Elektrodenspannung U [V], die Fläche einer Elektrode F [qcm], der Elektrodenabstand d [cm] und die absolute Dielektrizitätskonstante ε [F/cm], so ist die Ladung Q[As] der Anode

$$Q = \frac{U}{d}\,\varepsilon F.$$

Hier werde das Produkt $\varepsilon F = 1$ angenommen, da es auf die Spannungsverteilung keinen Einfluß hat. Ferner sei $Q = \Phi =$ elektrischer Fluß von Elektrode zu Elektrode gesetzt. Somit wird

$$U = \Phi d.$$

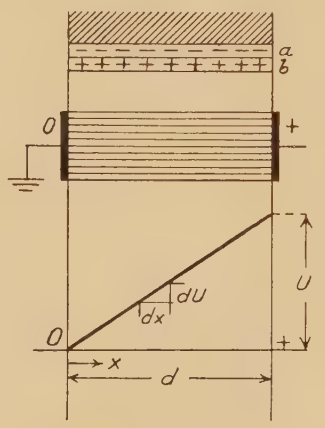


Fig. 1

Da der Fluß in jedem Querschnitt konstant ist, so ist $dU/dx =$ Feldstärke überall konstant, und die Spannungsverteilung ist „linear".

2. (Fig. 2.) Die Spannung sei so hoch und habe so lange gewirkt, daß alle Gleitionen aus dem Stoff entfernt und entweder wirklich ausgeschieden oder sehr dicht an der Kathode zusammengedrängt sind. Dann sind nur die Haftionen im Stoff vorhanden und bilden eine Raumladung von überall gleichmäßiger Dichte.

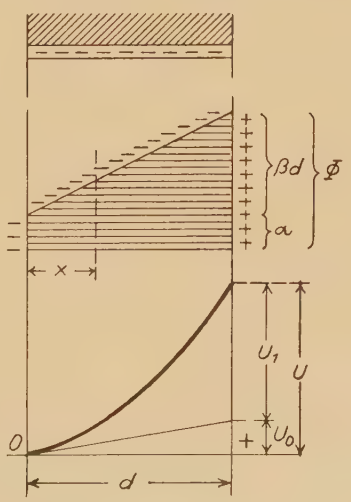


Fig. 2

[1]) P. Böning, Kolloid-Z. **92**, 136 (1940).

[2]) Vgl. auch P. Böning, Elektrische Isolierstoffe (Braunschweig 1938).

Wird die Raumladung einer Schicht von der Längeneinheit und dem Querschnitt F mit β bezeichnet, so ist der elektrische Fluß, der im Abstand x (von der Kathode) von den Raumladungen aus nach der Anode verläuft, $= \beta x$. Ferner muß stets ein Fluß (α) von Elektrode zu Elektrode bestehen bleiben, da zur Entfernung aller Gleitionen aus jedem Querschnitt des Stoffs überall eine gewisse Feldstärke vorhanden sein muß. Der gesamte Fluß ist demnach

$$\Phi = \alpha + \beta x.$$

Auf die Strecke dx entfällt also die Spannung

$$dU = (\alpha + \beta x)\, dx,$$

und die Spannungsverteilung wird

$$U = \int_0^{x=d} (\alpha + \beta x)\, dx = \alpha d + \frac{\beta}{2} d^2 = U_0 + U_1.$$

Die Spannung verteilt sich also nach einer Parabel auf den Abstand von Kathode zur Anode. Das Spannungsgefälle oder die Feldstärke ist am größten an der Anode:

$$\left.\frac{dU}{dx}\right|_A = \alpha + \beta d,$$

und am kleinsten an der Kathode:

$$\left.\frac{dU}{dx}\right|_K = \alpha.$$

Bemerkung. Das Spannungsgefälle an einem Ort im Stoff ist unter den getroffenen Voraussetzungen ($\varepsilon F = 1$) zahlenmäßig gleich dem Fluß an diesem Ort. Die Gesamtspannung ist

$$U = \int_0^{x=d} \Phi\, dx,$$

also in den Figuren gleich der Fläche, die vom Fluß eingenommen wird. Die Ordinaten dieser Fläche stellen den Verlauf der Feldstärke zwischen den Elektroden dar.

3. (Fig. 3). Die Spannung sei nur so groß, daß die Gleitionen nur um $d' < d$ verschoben werden, weil dann schon die Summe der inneren Gegenspannungen $(U_0 + U_1)$ gleich der angelegten Spannung (U) ist. Es werde hierbei angenommen, daß sich die Gleitionen in Kolonnen bewegen und in dem Maße an der Kathode ausgeschieden werden, wie sie dort eintreffen. Im Gebiet $d'' = d - d'$ ist demnach keine Raumladung vorhanden. Es ergeben sich die folgenden Teilspannungen:

$$U_0 = \alpha_0 d,\ U_1 = \int_0^{x=d'} \beta x\, dx = \frac{\beta}{2} d'^2.$$

Ihre Summe ist gleich der Gesamtspannung

$$U_0 + U_1 = U = \alpha_0 d + \frac{\beta}{2} d'^2.$$

Hierbei ist noch folgendes zu beachten: Die Verschiebung der Gleitionen geht nur soweit,

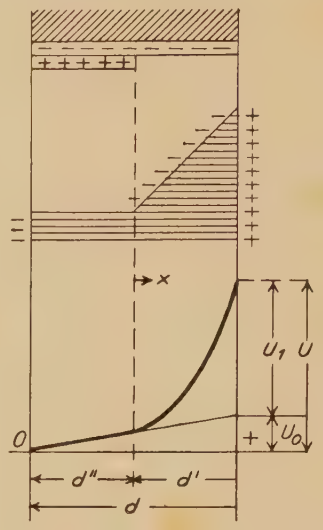


Fig. 3.

daß im Gebiet d'' noch eine „Mindestfeldstärke" α_0 bestehen bleibt. Denn es ist anzunehmen, und die Erfahrung bestätigt es, daß für das Ingangsetzen der Gleitionen, die ja nicht absolut frei sind, ein gewisser Mindestwert der Feldstärke überschritten werden muß. Im allgemeinen wird dieser Wert nicht für alle Gleitionen gleich sein. Denn es ist nicht anzunehmen, daß die inneren Grenzflächen lückenlos mit Haftionen besetzt seien, und daß sich darüber eine geschlossene, einlagige Schicht von Gleitionen ausbreite; schon ein Größenunterschied zwischen positiven und negativen Ionen würde dies ausschließen. Aber für einen gegebenen Stoff wird die Häufigkeit einiger Werte von α_0 so überwiegen, daß ihr Mittelwert als ein Festwert angesehen werden kann (der allenfalls nur von der Temperatur beeinflußt wird).

4. (Fig. 4). Bei manchen Stoffen bewegen sich die Gleitionen nicht in Kolonnen, sondern sie schieben sich zunächst im Raume $d'' = d - d'$ zusammen. Dort herrscht also ein Überschuß von positiven Ladungen, der gleichmäßig über den Raum verteilt sei. Es besteht wieder Gleichgewicht, wenn die Summe der inneren Spannungen gleich der angelegten Spannung wird. Hat der die Raumladungsdichte kennzeichnende Faktor im Gebiete d' den Wert β, so hat dieser im Raumladungsgebiet d'' den Wert $\beta\, d'/d''$. Unter Hinweis auf die Fig. 4 gelten die Beziehungen:

$$U_0 = \alpha_0 d,$$

$$U_1 = \int_0^{d'} \beta x\, dx = \frac{\beta}{2} d'^2,$$

$$U_2 = \int_{d''}^{0} \beta \frac{d'}{d''} z\, dz = \frac{\beta}{2} d' d''.$$

Also wird

$$U = \alpha_0 d + \frac{\beta}{2} d' d.$$

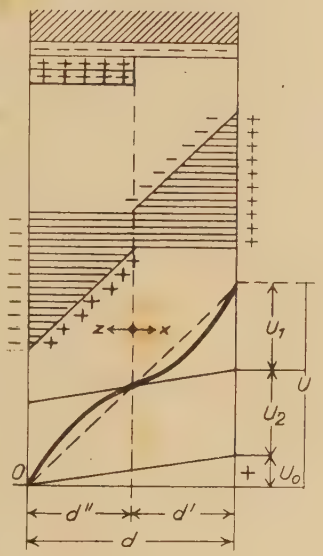


Fig. 4

Die Spannungsverteilungskurve setzt sich, falls $\alpha_0 \sim 0$, zusammen aus 2 Parabeln, die mit den Scheiteln zusammenstoßen. Man erkennt, daß im Gebiete (d'') der Gleitionen, an der Kathode, das Spannungsgefälle größer ist, als wenn die Spannungsverteilung linear wäre. Dieser Zustand ist daher nur vorübergehend: Die Gleitionen wandern allmählich weiter, bis der endgültige Zustand gemäß Fig. 3 erreicht ist. Einige Phasen dieses Überganges sind in Fig. 5 dargestellt (a, b, c, d). Da das Gefälle im Gebiet d'' nicht konstant ist, so werden sich auch die Gleitionen an verschiedenen Stellen verschieden schnell bewegen. Dabei kann es zu Stauungen oder zum Abreißen der Kolonne kommen, zumal wenn die Wegwiderstände nicht an allen Stellen gleich sind. Wendet man schließlich die Richtung der angelegten Spannung zu irgendeinem Zeitpunkt um, so ist es verständlich, daß sich die mannigfachsten Formen der Spannungsverteilungskurven einstellen können, wie sie tatsächlich beobachtet wurden[3]).

Bei den Messungen wurden die Spannungs-

[3]) Vgl. Fußnote 2.

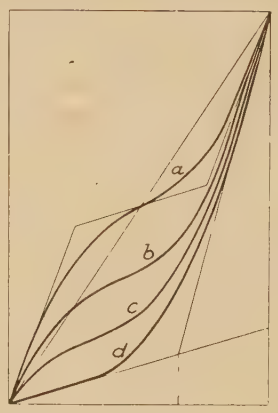


Fig. 5

verteilungskurven noch für zwei weitere Zustände ermittelt:

a) Wenn eine konstante Spannung eine gewisse Zeit am Probekörper gelegen hatte, wurde sie abgeschaltet und die Anode mit der Kathode dauernd leitend verbunden.

b) Unter den gleichen Umständen wurde die Anode nur äußerst kurzzeitig (etwa 0,001 Sekunden) mit der Kathode verbunden, dann aber wieder isoliert.

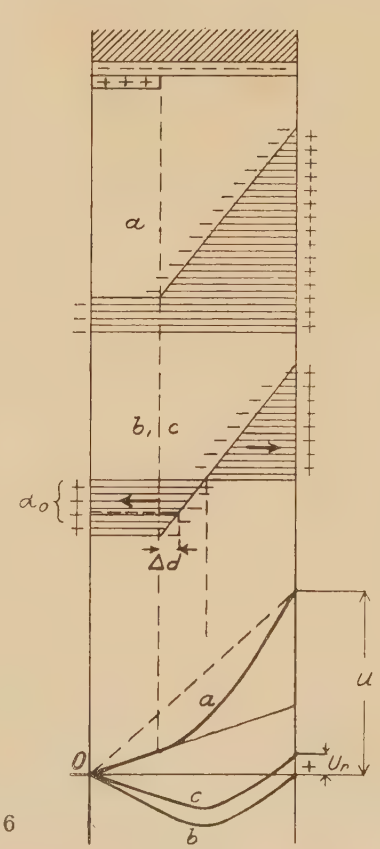


Fig. 6

An Hand der Fig. 6, 7 seien die zu erwartenden Spannungsverteilungskurven abgeleitet.

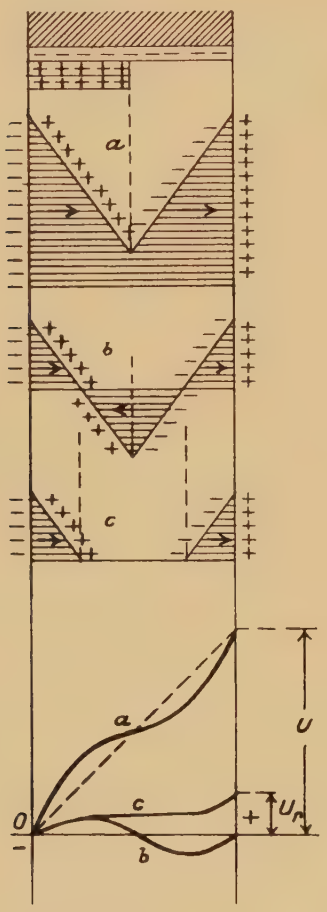


Fig. 7

1. Es werde ausgegangen vom Zustand gemäß Fig. 3 und vorausgesetzt, daß die Gleitionen an der Kathode nicht ausgeschieden, sondern in einer so dünnen Zone an der Kathode gestaut sind, daß sie keinen Einfluß auf die Spannungsverteilung haben. Werden die Elektroden gemäß (*a*) kurzgeschlossen, so gleichen sich die „disponiblen" Ladungen der Elektroden aus; es bleiben aber so viele zurück, daß die innere Flußverteilung die Summenspannung Null ergibt. Dabei ist die Flußrichtung im linken Teil umgewendet (Fig. 6, Zustand b; gleiche Flächen →←).

Ist im Gebiet (←) die Feldstärke größer als die Mindestfeldstärke (α_0), so wandern die Gleitionen zurück, bis α_0 erreicht ist (um Δd). Dann kann ein weiterer Ausgleich nicht mehr stattfinden, d. h. der Stoff bleibt wegen der räumlichen Trennung von (—) Haft- und (+)Gleitionen dauernd polarisiert (Elektretverhalten vgl. später).

Durch die Rückwanderung der Gleitionen werden Haftionen neutralisiert. Infolgedessen werden auf den Elektroden Ladungen frei, die sich über die leitende Verbindung als „Rückstrom" ausgleichen. Fehlt die Verbindung, so bleiben die Ladungen auf der Elektrode. Während die linke Fläche (←) (Fig. 6c) kleiner wird, bleibt die rechte Fläche (→) erhalten, d. h. es ergibt sich ein Überschuß an Spannung, die „Rückspannung" U_r. Man erkennt, daß die Spannungsverteilungskurve *b* sich aus einer Geraden und einer Parabel zusammensetzt. Die Spannungsverteilungskurve *c* enthält das gleiche Parabelstück; das anschließende geradlinige Stück hat jedoch eine geringere Neigung.

2. Geht man vom Zustand gemäß Fig. 4 aus, so ergeben sich nicht unwesentlich andere Verhältnisse. Die im linken Gebiet zusammengeschobenen Gleitionen sind nur zum Teil durch Haftionen gebunden; der andere Teil— der Überschuß — ist daher freier beweglich und leichter zu verschieben. Beim Kurzschluß der Elektrode ergibt sich zunächst die Flußverteilung Fig. 7b und die zugehörige Spannungsverteilungskurve b. Diese Kurve, die sich aus zwei Parabeln zusammensetzt, verändert sich wegen der Beweglichkeit der Gleitionen rasch und ist bei manchen Stoffen kaum zu verfolgen. Werden die Elektroden nach der Ladung nur äußerst kurzzeitig miteinander verbunden, so wandern die leichtbeweglichen Gleitionen im mittleren Gebiet unter dem Zwange des gewendeten Flusses zurück und neutralisieren die entsprechende Menge Haftionen. Der mittlere Spannungsanteil verschwindet damit; es bleiben die stabileren Spannungsanteile an den Elektroden, die zusammen eine Rückspannung U_r ergeben. Man übersieht leicht, daß im Falle 2 im allgemeinen eine höhere Rückspannung zu erwarten ist als im Falle 1.

Die Frage, ob im Zustand gemäß Fig. 3 die Gleitionen an der Kathode gestaut oder ausgeschieden bzw. entladen werden, ist bislang noch offen geblieben. Im allgemeinen wird der Durchtritt der Ionen durch die Oberfläche und ein Verlassen des Stoffes erschwert sein, sei es, daß sich eine Oberflächenspannung geltend macht, sei es, daß bei der Herstellung und Bearbeitung (Walzen, Polieren) des Stoffes eine Verdichtung der Oberflächenzone eingetreten ist. Es ist daher mit einer Stauung der Gleitionen zu rechnen, so daß sie bei Umkehrung der Feldrichtung wieder zurückwandern. Bei langer Spannungseinwirkung

ckern jedoch die Ionen durch die Oberfläche ndurch und werden entladen. Die Rückannung wird also kleiner sein, wenn der Stoff ngere Zeit unter Spannung gestanden hat. Wird dann der Stoff von den Elektroden getrennt, weist er einen Überschuß an negativen adungen der Haftionen auf. Dieser Zustand ann Monate und Jahre unverändert erhalten eiben, wenn der Stoff metallisch eingeschlossen ird und keine fremden Ladungen eindringen önnen (Pseudo-Elektret).

Meßergebnisse. Spannungsverteilungsurven gemäß den verschiedenen Zuständen urden durch Sondenmessung an folgenden toffen ermittelt[4]):

a) Kristalline Stoffe: Paraffin, Naphthalin, Stearin, Marmor.
b) Kolloide Stoffe: Harz, Asphalt, Kautschuk, Glas.
c) Mischstoffe: Paraffin mit Harz, Asphalt, Naphthalin, Wachs.

Aus der großen Zahl der Meßergebnisse, die usnahmslos — auch in den gelegentlich auftretenden Besonderheiten — den im ersten Abschnitt dargestellten theoretischen Erwartungen entsprechen, seien einige typische Beispiele angegeben.

1. Paraffin-Harz-Mischung (10 : 1), $l = 9$ mm, Temperatur 19° C, Fig. 8.

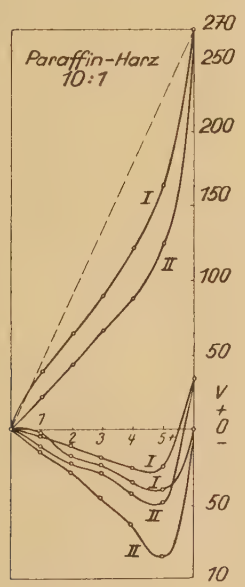


Fig. 8

[4]) P. Böning, Mitteilungen a. d. Techn. Instituten der Tung-Chi-Universität, Woosung (China) **1**, Heft 5 (1932); **2**, Heft 2 (1935).

Die Spannungsverteilungskurve I (Sp.-K. I) wurde unmittelbar nach dem Anschalten der Spannung 270 V aufgenommen, die Sp.-K. II 2,5 Stunden später. Während die Kurve I im linken Teil noch leicht nach oben gekrümmt erscheint, hat die Kurve II am Anfang ein geradliniges Stück (vgl. Fig. 5). Ebenso hat die Nullspannungskurve I (unterhalb der Abszisse) im Anfang eine Krümmung nach oben, d. h. an dieser Stelle haben sich Gleitionen zusammengeschoben und bilden eine positive Raumladung. Die Rückspannung ist 34 V. In den dem Zustand II entsprechenden Nullspannungs- und Rückspannungskurven II fehlt die Anfangskrümmung, weil die Raumladung beseitigt ist. Beim Übergang von der Nullspannungs- zur Rückspannungskurve bleibt das rechte, parabolische Teilstück erhalten, es schiebt sich nur nach oben (vgl. Fig. 6).

Wie die an der Kathode zusammengeschobenen bzw. gestauten Gleitionen durch Umkehren der Feldrichtung wieder zurückbefördert werden können, zeigt Fig. 9.

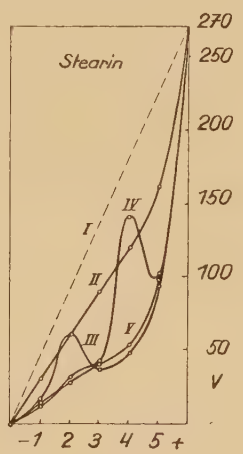


Fig. 9

Zunächst wurde der Stoff — Stearin — eine Zeitlang einer Spannung von 270 V ausgesetzt; es ergab sich Kurve II. Dann wurde 2 Minuten lang die Spannung auf 5000 V erhöht und die Spannungsverteilung bei 270 V gemessen. Es ergab sich die Sp.-K. III mit einem Höcker über dem Meßpunkt 2. Die Gleitionen sind also in diesem Bereich so heftig zusammengeschoben worden, daß sich ein Ionenhaufen oder eine Ionenwolke bildete. Erst nach 1 Stunde Einwirkung der Spannung von 270 V haben sich die Gleitionen an die Kathode begeben, ohne dort aber vollständig ausgeschieden zu werden. Denn als darauf wieder eine Spannung von 5000 V

in entgegengesetzter Richtung 2 Minuten lang angelegt wurde, wurde die Kurve IV mit einem größeren Höcker über dem Meßpunkt 4 gemessen. Demnach sind nicht nur die Gleitionen, die den Höcker in der Kurve III verursachten, sondern auch die schon vorher an der Kathode versammelten Ionen als Wolke in den Stoff zurückbefördert worden. Nach mehreren Stunden konstanter Spannungseinwirkung verlief die Spannungsverteilung gemäß Kurve V.

Daß bei längerer Spannungseinwirkung die Gleitionenladungen ausgeschieden werden, zeigt folgende Untersuchung[5]). Es wurden schmelzbare Isolierstoffe (Paraffin, Harz, Asphalt und Mischungen) vom flüssigen Zustand bis zur Erstarrung einer Feldstärke von 5600 V/cm ausgesetzt. Dann wurde der Stoff von den Elektroden abgelöst und in einen Meßkondensator gelegt (Fig. 10). Die isolierte, obere Platte war mit einem Elektrometer verbunden, die untere konnte isoliert (Stellung I) oder geerdet (Stellung II) werden. In der Stellung I stellt die Anordnung eine Art Faraday-Käfig dar; der Ausschlag des Elektrometers ist ein Maß für die Überschußladung im Stoff zwischen den Platten.

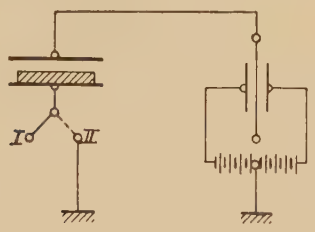


Fig. 10

In der Anordnung II sollte in erster Linie das Vorzeichen und die relative Menge der Ladungen an der oberen Seite des Stoffes ermittelt werden. Der Prüfling wurde daher einmal mit der einen (IIa), dann mit der anderen Seite (IIb) nach oben hineingelegt. Im Fall IIa entspricht die obere Seite derjenigen, die bei der Herstellung an der negativen Elektrode lag. Die Messung wurde unmittelbar nach der Herstellung und dann in Abständen von einigen Wochen ausgeführt. In der Zwischenzeit wurde der Stoff, in Stanniol eingewickelt, in einem Trockenkasten aufbewahrt. Das Ergebnis der Messung an einer Probe aus einer Harz-Paraffin-Mischung (3:1) zeigt Fig. 11. Als Ordinaten sind die Skalenteile des Ausschlags aufgetragen. Es ergibt sich also eine negative Überschußladung (Kurve I), die während der Beobachtungszeit von 12 Wochen konstant blieb. Dies bedeutet, daß in der Tat ebensoviel Gleitionen entladen worden sind. Dabei zeigte die Seite

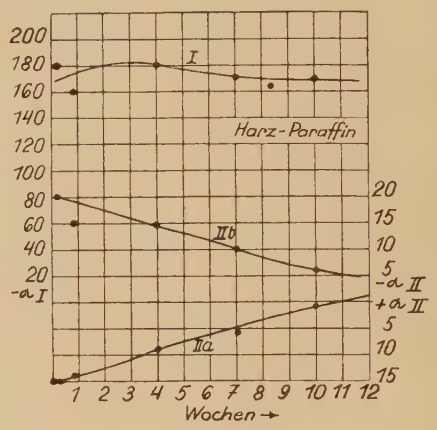


Fig. 11

die der Kathode angelegen hatte, noch eine positive Restladung (Kurve IIa), die mit der Zeit kleiner wird, weil sie sich wieder im Stoff verteilt. Daß hier kein echter Elektret [nach Sato[6]) und Eguchi[7]) und Gemant[8])], also kein molekular-polarisierter Stoff, vorliegt, geht aus folgendem hervor. Ein permanent molekular-polarisierter Körper müßte, wenn er quer zur Polarisationsrichtung aufgespalten würde, zwei Teile ergeben, die je zwei Pole entgegengesetzten Vorzeichens haben. Das war hier nicht der Fall; vielmehr zeigte der eine Teil eine positive, der andere eine negative überschüssige Ladung, wie auf Grund des Gleitionenmechanismus erwartet werden konnte.

Die behandelten Stoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine sehr geringe (elektrolytische) Durchgangsleitfähigkeit haben. Bei der Stoffgruppe 2, also den hygroskopischen Isolierstoffen, machen sich die elektrolytischen Ionen bei der Messung in dem Sinne bemerkbar, daß sie innere Felder schnell auszugleichen vermögen. So ist es meist schwierig, die Nullspannungskurve zu ermitteln, da der Ausgleich für gewöhnliche Beobachtungsmittel zu schnell vor sich geht. Das trifft z. B. zu bei Marmor im normalen Zustand, d. h. mit einem gewissen Feuchtigkeitsgehalt. Wird die Marmorprobe jedoch längere Zeit bei 100° C getrocknet und im noch warmen

[5]) P. Böning, Mitteilungen **2**, Heft 8 (1935).

[6]) Sato, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **11**, 159 (1922).

[7]) Eguchi, Philos. Mag. **49**, 178 (1925).

[8]) A. Gemant, Philos. Mag. Ser. 7, **20**, 929 (1935).

ıstand untersucht, so gelingt es, auch die Null-
annungskurve nachzuweisen. Die Fig. 12 zeigt
as Meßergebnis an einer Marmorscheibe von
= 18 mm, das mit 90 V Elektrodenspannung
wonnen wurde. Marmor ist besonders brauch-
ır, um den großen Einfluß der Feuchtigkeit
if die Spannungsverteilung zu studieren. Hand
Hand damit gehen die Veränderungen anderer
rößen, des Widerstandes, des Verlustfaktors
ıd der scheinbaren Dielektrizitätskonstante.
ies dürfte der Grund sein, warum die Messungen
on Scott[9]) mit denen anderer Beobachter nicht
ı Einklang stehen. Die festgestellten Unter-
hiede beziehen sich offenkundig nicht auf die
emische Natur des Stoffes an sich, sondern auf
as Gefüge, also auf die übermolekulare Struktur
es Marmors. Bei dem porigen Stoff ist außerdem
it dem Eindringen von Fremdstoffen zu rechnen.

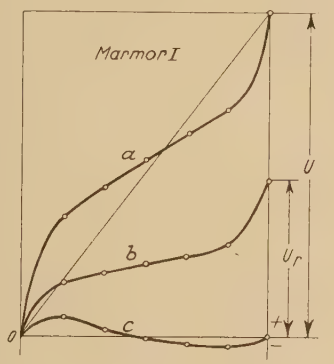


Fig. 12

Im Schrifttum finden sich nur vereinzelte Meßergebnisse. Sie beziehen sich nicht auf ausgesprochene Isolierstoffe, wohl aber auf Kristalle und Glas. Messungen an Quarz (bei 150° C) von Joffé[10]) sowie an Glas von Sinjelnikoff und Walther[11]) ergaben eine sichelförmige Spannungsverteilung wie bei Marmor. Dagegen fanden v. Seelen[12]) und Gingold[13]) bei Steinsalz eine lineare Spannungsverteilung. Andererseits stellten sie eine bedeutende Rückspannung fest. Das läßt auf eine übermolekulare, geschichtete Struktur des Steinsalzes schließen, worauf auch andere Beobachtungen [Siedentopf[14])] hindeuten. Bei solchem Aufbau vollzieht sich die Gleitionenverschiebung wesentlich nur in den (kolloiden) Zwischenschichten (dem „Mörtel"). Die makroskopisch gemessene Spannungsverteilung ist dann zwar linear, sie enthält aber ebenso viele Stufen, wie Zwischenschichten vorhanden sind (vgl. hierzu die Beobachtungen von Oplatka[15]) an Eis).

Flüssige Isolierstoffe.

Whitehead und Marvin[16]) haben wohl als erste in Öl zwischen ebenen Elektroden eine nichtlineare Spannungsverteilung festgestellt. Die Spannungsverteilungskurve hatte sichelförmige Gestalt; es waren also positive und negative Raumladungen an den Elektroden entgegengesetzten Vorzeichens vorhanden. Gemant[17]) hat Raumladungen in Transformatoröl unter Gleichspannung unmittelbar dadurch festgestellt, daß er Ölproben entnahm und ihre Ladung maß. Bemerkenswert ist, daß der Ladungssinn stets negativ war, gleichgültig, ob die Probe in der Nähe der Anode oder Kathode entnommen wurde. Diese Befunde erinnern an die bei festen Stoffen gewonnenen (vgl. vorigen Abschnitt). Ferner besteht im Verhalten der festen und flüssigen Isolierstoffe noch die Übereinstimmung, daß die zum Durchschlag notwendige Spannung nicht proportional mit dem Elektrodenabstand wächst, sondern wesentlich langsamer. Schließlich wird die Durchschlagspannung bei beiden Stoffarten sehr stark von Spuren zugesetzter Fremdstoffe herabgesetzt, und zwar nicht nur, wenn die Zusätze notorisch Ionen enthalten, wie Wasser [Friese[18])], sondern auch, wenn es sich um kolloiddisperse Stoffe wie Asphalt, Harz oder Gase handelt [Verfasser[19])].

Durch Reinigen und zweckmäßiges Behandeln von Paraffin, wodurch die Struktur beeinflußt wurde, konnte Weber[20]) die Durchschlagsfeldstärke von 900 auf etwa 5000 (!) kV/cm erhöhen. Aus diesen Befunden folgt, daß das Verhalten der flüssigen Isolierstoffe bedingt wird durch zusätzliche, fremde Ionen und die Art ihrer Anordnung in der Flüssigkeit. Daß die Ionen mehr oder weniger starke Bindungen mit der Flüssigkeit eingehen, geht aus folgendem Versuch hervor [Verfasser[21])]. An die eine

[9]) A. H. Scott, Bur. Standards J. Res. **24**, 235 (1940).
[10]) A. Joffé, zum Teil mit W. C. Röntgen, Ann. Physik **72**, 461 (1923).
[11]) Sinjelnikoff und A. Walther, zit. aus N. Semenoff und A. Walther, Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre (Berlin 1928).
[12]) D. v. Seelen, Z. Physik **29**, 125 (1924).
[13]) J. Gingold, Z. Physik **50**, 633 (1928).
[14]) H. Siedentopf, Physik. Z. **6**, 855 (1905).
[15]) G. Oplatka, Dissertation (Zürich 1934).
[16]) J. B. Whitehead und R. H. Marvin, Trans. Amer. Inst. electr. Engr. **49**, 2, 647 (1930).
[17]) A. Gemant, Elektrotechn. Z. **54**, 468 (1933).
[18]) R. Friese, Elektrotechn. Z. **43**, 54 (1922).
[19]) P. Böning, Z. techn. Physik **12**, 200 (1931) und **20**, 46 (1939).
[20]) W. Weber, Dissertation (Hannover 1932).
[21]) P. Böning, Z. techn. Physik **11**, 373 (1930).

(geerdete) Elektrode der mit Öl gefüllten Versuchsanordnung (Fig. 13) war ein Druckmesser angeschlossen. Wurde an die andere Elektrode eine Gleichspannung von ± 6000 V angelegt, so zeigte der Druckmesser einen Ausschlag.

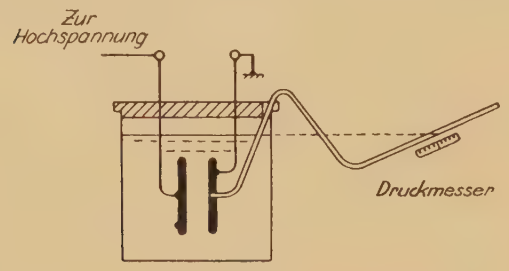


Fig. 13

Bei reinem Öl war er gering. Wurde aber eine Spur von Asphalt zugesetzt, so ergab sich ein positiver Ausschlag von etwa 10 mm, und zwar wenn die Meßelektrode positiv oder negativ war. Im letzteren Fall ging der Ausschlag in einigen Minuten auf Null zurück. Wurde Kolophonium zugesetzt, so waren die Ausschläge + 6 mm bei negativer, — 3 mm bei positiver Meßelektrode. Ein positiver Ausschlag deutet einen hydrostatischen Überdruck an der Meßelektrode an, der offenbar dadurch zustande kommt, daß Ladungen auf die Elektrode hin wandern und dabei die Flüssigkeit mitnehmen. Man erkennt auch, daß die Ionen verschiedenen Vorzeichens sich verschieden verhalten. Bei Asphalt sind die kolloiddispersen Teilchen negativ geladen, streben also nach der Anode. Die positiven Ergänzungsionen strömen dagegen der Kathode zu. Hieraus ergibt sich ein Widerstreit der beiden Richtungen in der Flüssigkeitsströmung. Daß dabei die eine Richtung derart bevorzugt ist, daß an einer der Elektroden ein hydrostatischer Unterdruck entsteht, zeigt der Versuch mit Kolophonium. Auch ein anderer Versuch ist aufschlußreich. Wird eine Asphalt-Benzinlösung in dünnem Strahl in reines Benzin gegossen, so verteilt sie sich wegen der kleinen Diffusionsgeschwindigkeit nur sehr langsam. Erzeugt man aber ein elektrisches Feld in der Flüssigkeit, so setzt eine wilde Bewegung der Asphaltschlieren ein, und in kürzester Zeit ist eine vollkommene Durchmischung vollzogen. Diese Vorgänge in der Flüssigkeit unter Spannung können mit den Begriffen „Auseinanderzerren" oder „Zerreißen" gekennzeichnet werden. Welcher Art die Bindungskräfte zwischen Ladungen und Flüssigkeit sind, ist noch ungeklärt. Es bieten sich einige Erklärungsmöglichkeiten, die auf der Ionenreibung, der Solvatation und dem Vorhandensein von Dipolen [Hofmann[22])] aufbauen. Verfasser[23]) hat auch bei Flüssigkeiten die polare Adsorption von Ionen an inneren Grenzflächen — ähnlich wie bei festen Stoffen — als Grundlage einer Deutung aller Erscheinungen herangezogen. Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Durchschlagspannung des Transformatoröls außerordentlich ansteigt, wenn es durch Erhitzen unter Vakuum vom Wasser befreit wird. Das Wasser im Öl befindet sich in der Form von außerordentlich kleinen Tröpfchen, die eine sehr große Oberfläche, d. h. also Grenzfläche mit dem Öl bilden. Die an der Grenzfläche adsorbierten Ionen, die hier aus dem Wasser stammen, sind die Wegbereiter für den Durchschlag. Dies wurde auch durch eine neuere Untersuchung von Snoddy, Henry und Beams[24]) nachgewiesen; sie stellten fest, daß die Entladung eines Spannungsstoßes zwischen zwei Elektroden, die in ölbedecktes Wasser tauchen, in der Grenze zwischen Öl und Wasser verläuft. Eine ähnliche Rolle wie Wasser spielen die kolloiddispersen Zusätze wie Asphalt, Harz oder auch Gase. Auch wenn die Isolierstoffe sehr weitgehend gereinigt sind, hat ihre Durchschlagspannung noch bei weitem nicht den Wert des molekularen Durchschlags. Man muß daher annehmen, daß immer noch innere Grenzflächen mit angelagerten Ionen vorhanden sind. Dies führt auf folgende Vorstellung einer Isolierflüssigkeit. Denkt man sich zunächst eine Emulsion von Öl in Wasser; sie besteht aus diskreten Öltröpfchen verschiedener Größe, die sich beim Stehenlassen nach oben bewegen und sich dort zusammendrängen, ohne ineinanderzufließen. Entfernt man das Wasser mehr und mehr, so quetschen sich die Tröpfchen zusammen, verformen sich dabei und bilden gemeinsame Flächen miteinander. Diese Flächen — für sich genommen — haben etwa die Struktur von Seifenschaum. Die Zwischenhäute werden schließlich so dünn, daß die optische Homogenität nicht gestört wird. Ihre Existenz verrät sich aber — dank der angelagerten Ionen — beim Anlegen eines elektrischen Feldes durch die Folgeerscheinungen, die zu beobachten sind. Auch hierfür haben die obengenannten Verfasser anschauliche Versuche ausgeführt: Es wurden Seifenblasen zwischen zwei Metallröhren erzeugt,

[22]) R. Hofmann, Z. Physik **92**, 759 (1934).
[23]) P. Böning, Z. Fernmeldetechn. **8**, 162 (1927) und **9**, 161 (1928).
[24]) L. B. Snoddy, H. F. Henry und J. W. Beams, Phys. Rev. (2) **57**, 350 (1940).

ke gleichzeitig als Elektroden dienten. Wurde n Spannungsstoß zwischen den Elektroden rzeugt, so folgte die Entladung den Blasenberflächen, obwohl der Weg das 1,5fache es geraden Überschlagswegs war. Dabei war s gleichgültig, ob die Blasen mit Luft, Wasserstoff oder Leuchtgas — also sicher auch mit Öl, ntsprechend obiger Vorstellung — gefüllt waren. Auch die Wandstärke der Blasen spielte keine Rolle; die Wirkung auf den elektrischen Durchschlag liegt also ausschließlich in der (ionenbesetzten) Oberfläche.

Wie aus der vorstehenden Ausführung hervorgeht, führt die Isolierstoff-Forschung auf die Annahme innerer Grenzflächen in flüssigen Isolierstoffen. Andererseits gelangt die Physik zu der Auffassung, daß sich die Flüssigkeitsmoleküle zu größeren Verbänden aggregieren. Beide Forschungsrichtungen treffen sich somit in der gemeinsamen Folgerung, daß Flüssigkeiten Diskontinuitäten aufweisen, die übermolekularer Natur sind.

Zusammenfassung.

An Hand von graphischen Darstellungen werden die Raumladungsverhältnisse und Spannungsverteilungskurven in Isolierstoffen zwischen planparallelen Elektroden abgeleitet, die nach der Gleitionentheorie zu erwarten sind. Es ergeben sich folgende Merkmale: Infolge der Gleitionenverschiebung weicht die Spannungsverteilung von der idealen, linearen in dem Sinne ab, daß an einer Elektrode, unter Umständen auch — vorübergehend — an beiden Elektroden ein erhöhtes Spannungsgefälle auftritt. Werden die Elektroden nach einer gewissen Ladezeit kurzgeschlossen, so ergeben sich innere Spannungen entgegengesetzter Richtung, die sich zur Elektrodenspannung Null ergänzen. Ist der Kurzschluß nur äußerst kurzzeitig, wird also die Anode wieder isoliert, so ergibt sich eine Wiederaufladung (Rückspannung): Ein Teil der inneren Spannung einer Richtung wird durch die Rückwanderung der Gleitionen kleiner.

Es werden Meßergebnisse an verschiedenen Stoffen angeführt, die den theoretischen Erwartungen gerecht werden. Sie zeigen, daß in der Tat Raumladungen auftreten, die die Spannungsverteilungskurve verzerren. Die Spannungsverteilungskurven bei Dauereinschaltung, Kurzschluß der Elektroden, augenblicklichem Kurzschluß und Wiederisolieren entsprechen sich gemäß der theoretischen Ableitung. Auf das Verhalten der Stoffe als Pseudo-Elektret wird hingewiesen.

Weitere Untersuchungsergebnisse weisen nach, daß auch in flüssigen Isolierstoffen Raumladungen auftreten und daß die Spannungsverteilung in ähnlicher Weise verzerrt wird wie bei festen Stoffen. Hieraus und aus weiteren Befunden, die den elektrischen Durchschlag betreffen, wird gefolgert, daß auch in reinen isolierenden Flüssigkeiten innere Grenzflächen vorhanden sind, die mit Ionen besetzt sind.

* * *

Die experimentellen Untersuchungen des Verfassers wurden zum Teil von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, zum Teil von der Helmholtz-Gesellschaft in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen gefördert.

Aus dem Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn.

Die Grenzen der Kossel-Stranski'schen Theorie des Kristallwachstums.

Bemerkungen zu der Abhandlung von D. Balarew: „Der disperse Bau der festen Syteme II".

Von W. Kleber (Bonn). (Eingegangen am 28. November 1940)

In einer Abhandlung über den dispersen Bau der festen Systeme[1]) setzt sich Balarew im wesentlichen mit den Kritiken auseinander, die seine Monographie über das gleiche Thema[2]) in einigen Buchbesprechungen gefunden hat. Im Zusammenhang damit kommt er auf einige Bemerkungen zu sprechen, die ich aus gleichem Anlaß geäußert habe[3]). Die Erwiderung auf allgemeinere Erörterungen in der erwähnten Besprechung ist zu summarisch, als daß mit Aussicht auf greifbaren Erfolg näher darauf eingegangen werden könnte. Balarew schließt so: Seine Theorie des Kristallwachstums steht auf

[1]) D. Balarew, Kolloid-Beih. **52**, 45 (1940).

[2]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939).

[3]) W. Kleber, Zbl. Mineral., Abt. A **1939**, 294.

thermodynamischer Grundlage, ist also unbedingt richtig. Demnach sind alle anderen Vorstellungen, die die ideal gebauten Makrokristalle zur Grundlage haben, automatisch hinfällig. Darauf ist zu erwidern, daß das Problem Ideal-Realkristall gar nicht zur Diskussion stand.

Auf einen Punkt in meiner Besprechung geht Balarew ausführlicher ein: Ich habe dort den Satz ausgesprochen, daß die Kossel-Stranskische Theorie des Kristallwachstums sich bereits heute als außerordentlich fruchtbar erwiesen hat. Mit dieser Bemerkung wollte ich die wohl sonst allgemein anerkannte Bedeutung der Theorie von Kossel und Stranski gegenüber den heftigen Angriffen Balarew's zum Ausdruck bringen. In seiner Entgegnung betont Balarew erneut, daß diese Theorie „im Widerspruch zu allen bis jetzt auf dem Gebiet des Kristallwachstums bekannten Tatsachen steht", oder daß „diese Theorie mit dem wirklichen Wachsen und Bau der Kristalle nichts gemein hat". Dieser Vorwurf erscheint mir so wesentlich, daß ich weiter darauf eingehen möchte.

Zunächst sei vorausgeschickt, daß schon von mehreren Seiten darauf hingewiesen worden ist, daß die Kossel-Stranski'sche Theorie bei weitem nicht die Ergebnisse experimenteller und beschreibender Untersuchungen auf dem Gebiet des Kristallwachstums restlos zu erfassen vermag, und dies auch ihren Voraussetzungen nach gar nicht kann. So warnt z. B. Niggli[4]) vor einer Überschätzung der Bedeutung der molekularkinetischen Überlegungen für die Kristallmorphologie. Bedenken erhoben sich insbesondere bei der Betrachtung solcher Flächen, die wie etwa (111) beim NaCl aus gleichartigen Ionen innerhalb einer Netzebene aufgebaut sind. Man muß dann zur Annahme greifen, daß derartige Flächen treppenartig aus stabileren Flächenstücken zusammengesetzt sind. Solche Vorstellungen werden dann unangenehm, wenn es sich um gut entwickelte und außerordentlich wichtige Formen handelt, wie z. B. bei (100) von Flußspat. Hierauf hat vor allem Seifert mit aller Deutlichkeit aufmerksam gemacht[5]).

Überträgt man die Theorie von Kossel und Stranski auf andere Ionenkristalle, wie es z. B. für das CsCl-Gitter durchgeführt wurde[6]), so gelangt man dabei zu erheblichen Widersprüchen mit der Erfahrung. Als stabilste Form für das CsCl-Gitter wurde das Rhombendodekaeder berechnet. Gewiß spielt die Form (110) bei den Kristallen vom CsCl-Typ eine gewisse Rolle. Ungeklärt bleibt dabei stets das starke Hervortreten der Zone [100] wie etwa beim CsCl selbst oder auch beim Salmiak. Zu gleichen unbefriedigenden Ergebnissen ist neuerdings Bradistilov und Stranski[7]) bei der Berechnung der Gleichgewichtsform von Flußspat gekommen. Danach ergibt sich als stabilste Form des Fluorits das einfache Oktaeder. Demgegenüber spielt das Oktaeder als Wachstumsform, im Vergleich zum Würfel, eine nur geringe Rolle.

Zur Beseitigung dieser Diskrepanzen ist die Möglichkeit gegeben, die äußeren Bedingungen des Kristallwachstums als so einflußreich anzusehen, daß dadurch die Formenentwicklungen weitgehend abgeändert werden können. Temperatur und „Lösungsgenossen" werden dabei wohl die Hauptrolle spielen. Daß diese Faktoren das morphologische Gesamtbild einer Kristall- oder Mineralart von Grund auf ändern können, stellt eine wohl begründete Erfahrung dar. Ich erinnere dabei insbesondere an die Tatsache, daß der Habitus eines Minerals eine Funktion von Fundort und Paragenese ist, so daß vielfach die Formenentwicklung eines Minerals als charakteristisch für bestimmte Vorkommen angesehen werden kann. Die Beobachtung, daß aus harnstoffhaltiger Lösung NaCl in Oktaedern auskristallisiert, ist genügend bekannt. Es besteht demnach kein Zweifel darüber, daß das Kristallwachstum eine ausgeprägt strukturempfindliche Eigenschaft darstellt. Man wird also annehmen müssen, daß im allgemeinen die Adsorption von Fremdatomen die Rangordnung der Formen entscheidend beeinflußt. Oder es können kompliziertere Sekundärprozesse an der Kristalloberfläche vermutet werden, die die einzelnen Anlagerungsvorgänge beträchtlich abändern[8]). Später hat dann auch Stranski die Annahme vertreten, daß beim Flußspat die Wachstumsgeschwindigkeit der Würfelfläche durch Adsorption fremder Atome oder Moleküle so herabgesetzt wird, daß sie kleiner ausfällt als jene der Oktaederfläche[9]).

Wir müssen demnach feststellen, daß das Kristallwachstum von zwei Gruppen von Faktoren abhängt: von dem inneren gittermäßigen Aufbau und den äußeren physikalisch-chemischen Bedingungen. Es ist wichtig zu beachten, daß die Theorie von Kossel und Stranski ausschließlich die gittermäßige Anlagerung der Kri-

[4]) P. Niggli, Z. Kristallogr. **93**, 225 (1936).
[5]) H. Seifert, Fortschr. Mineral. **19**, 155 (1935).
[6]) W. Kleber, Zbl. Mineral., Abt. A **1938**, 353.
[7]) G. Bradistilov und I. N. Stranski, Z. Kristallogr. **103**, 1 (1940).
[8]) W. Kleber, Zbl. Mineral., Abt. A **1939**, 358.
[9]) G. Bradistilov und I. N. Stranski, Z. Kristallogr. **103**, 3 (1940).

stallbausteine berücksichtigt. Es ist also von vornherein zu erwarten, daß die Anwendbarkeit der molekularkinetischen Theorie dort begrenzt sein wird, wo die äußeren Faktoren des Kristallwachstums einen merkbaren Einfluß nehmen. Wir haben hier ähnliche Grenzen wie bei den geometrisch-statischen Betrachtungen zur Kristallmorphologie. Wie in einer ausführlichen Untersuchung gezeigt worden ist[10]), lassen sich auf Grund der geometrischen Verhältnisse des Gitterbaus weitgehende Rückschlüsse auf die Morphologie gewinnen. Daß sich solche Beziehungen herstellen lassen, muß ja von einer hinreichend fundierten Strukturlehre erwartet werden.

Hierbei sind wir aber gleichzeitig an der Stelle angelangt, wo die Kossel-Stranski'sche Vorstellung ihre fruchtbare Bedeutung erlangt. Ebensowenig wie wir behaupten können, die mathematische Strukturlehre habe ihre Anwendbarkeit auf morphologische Probleme verloren, weil die Realstruktur thermodynamisch begründbar ist, ebensowenig läßt sich dies für die Kossel-Stranski'sche Theorie aussagen. Im Grunde gibt uns ja die molekularkinetische Theorie nur einen besonderen physikalischen Ausdruck der geometrischen Verhältnisse eines Kristallgitters, indem durch den Potentialausdruck die kürzesten Gitterabstände eine entscheidende Berücksichtigung finden. Wie an anderer Stelle gezeigt werden konnte, stimmen die geometrisch-statischen Betrachtungen mit den physikalisch-dynamischen Betrachtungen in großen Zügen überein.

Die Kossel-Stranski'sche Theorie ist die konsequente Anwendung der Idealgittertheorie auf die Elementarvorgänge des Kristallwachstums. Gerade darum ist sie den Kristallographen so wichtig geworden. Jene Vorstellung bildet den Schlußstein im strengen Gebäude der Idealgitterphysik und mußte daher von vornherein für die Kristallographie fruchtbar sein, ob sie nun zu einem positiven oder negativen Ergebnis führt. Nun hat es sich aber gezeigt, daß sich mit Hilfe der Kossel-Stranski'schen Modellvorstellung immerhin grundsätzliche Erscheinungen des Kristallwachstums und des Kristallabbaus ohne Schwierigkeiten deuten lassen. Darüber hinaus konnte die Theorie auch die Brücke zur Realstrukturlehre schlagen[11]), indem statistische und wahrscheinlichkeitstheoretische Gesichtspunkte in den Vordergrund gerückt wurden. Demnach hat sich im Verlauf der Entwicklung gezeigt, daß die molekularkinetische Betrachtungsweise mit der Vorstellung von der Realstruktur nicht notwendig in Widerspruch stehen muß. Das ist wiederum für denjenigen von großer Bedeutung, der die ganzen Probleme vorwiegend vom Standpunkt der Kristallmorphologie betrachtet und erörtert. Auf dem Gebiete der Morphologie können wir zwei Gruppen von Erscheinungen unterscheiden. Die eine läßt sich offenbar auf den streng-gesetzmäßigen Aufbau der Kristalle beziehen. Ihnen überlagert sind diejenigen Erscheinungen, die als Vizinal- oder Akzessorienbildungen subtileren Einflüssen zuzuschreiben sind. Auf diese Weise kommen in der erweiterten molekularkinetischen Theorie die Erscheinungsweisen sowohl der klassischen als auch der kritischen Kristallmorphologie zum Ausdruck. Daß wir darin einen besonderen Erfolg der molekularkinetischen Theorie erblicken dürfen, ist wohl selbstverständlich.

Auch mit der unmittelbaren experimentellen Bestätigung der Theorie von Kossel und Stranski ist es nun nicht ganz so schlecht bestellt, wie es Balarew zum Ausdruck bringt. Es wurde bereits gesagt, daß die prinzipiellen Erscheinungen des Kristallaufbaus und des Kristallabbaus zum Ausdruck gebracht werden können. Ich betone nochmals, daß darin für den Kristallographen mehr liegt als eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen Erfahrung und irgendeiner Theorie. Wir sehen dabei gleichzeitig eine prinzipielle Bestätigung der konsequenten Weiterführung der Gittertheorie. Die Bedeutung der Kossel-Stranski'schen Theorie kommt etwa darin zum Ausdruck, daß sie den Mechanismus des Wachstums einer Hauptfläche außerordentlich anschaulich und qualitativ richtig interpretiert. Sie zeigt, daß die tangentiale Ausbreitung einer wachsenden Netzebene verhältnismäßig rasch erfolgt, während die normale Anlagerung von Substanz geschwindigkeitsbestimmend ist. Auch in der Fassung des Korrelationsprinzips zwischen Wachstum und Auflösung war der Anschauung Kossel's[12]) ein entscheidender Erfolg beschieden. Gerade bezüglich dieses Prinzips konnte zwanglos eine weitgehende Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt werden.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die experimentellen Ergebnisse von Straumanis[13]) hingewiesen, der die Voraussagen der Theorie in sehr schönen Versuchsreihen an Metallkristallen nachgeprüft hat. Diese Voraussagen stützen sich

[10]) W. Kleber, Fortschr. Mineral. **21**, 169 (1937).
[11]) W. Kleber, Zbl. Mineral., Abt. A **1935**, 103.
[12]) W. Kossel, Probleme der modernen Physik (Sommerfeld-Festschrift) (Leipzig 1928), 215.
[13]) M. Straumanis, Z. physik. Chem., Abt. B **19**, 63 (1932); **26**, 246 (1934); **30**, 132 (1935).

auf ein Rechenschema, das für homöopolare Kristalle entwickelt worden ist[14]). Wenn dabei auch die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung nicht völlig hergestellt werden kann, so ist sie doch immerhin bemerkenswert.

Nach Balarew[15]) müssen wir uns vorstellen, daß beim Kristallwachstum Anlagerungen von Elementarkriställchen mit einer Kantenlänge von etwa 10^{-4} cm stattfinden. Dem können wir sicher auch von kristallographischer Seite aus folgen, wenn wir eine formenarme Kristallart, z. B. Steinsalz, betrachten. Wesentlich komplizierter gestaltet sich das Problem, wenn wir auf eine Kristallart mit hochentwickeltem Formensystem eingehen. Wie hat man sich die Bildung flächenreicher Kristalle, z. B. Kalkspat, durch Anlagerung von kleinen Elementarrhomboedern im einzelnen vorzustellen? Kalkspat besitzt etwa 182 sichere und verhältnismäßig häufige Formen und ein System von rund 10 wichtigen Zonen. Ob sich ein derartig verwickelter Aufbau auf die Anlagerung von relativ groben Elementarblöckchen zurückführen läßt, erscheint mir zunächst fraglich. Sicher ist, daß in dieser Hinsicht die Balarew'sche Vorstellung auch nicht weiterführt als die Theorie von Kossel und Stranski. Beim Steinsalz gestalten sich solche vereinfachenden Annahmen meist ganz überzeugend, Schwierigkeiten treten auf, wenn man sie auch auf andere Fälle anzuwenden versucht. Im Grunde ist die Vorstellung von den Elementarkristallen ja schon recht alt, im Jahre 1773 wurde sie von Bergmann entwickelt. Gerade da aber ergab sich später die Notwendigkeit, die komplizierte Formen- und Zonenentwicklung auf einen differenzierteren inneren Aufbau zurückzuführen. Man kann schließlich noch die Frage erheben, wie nun die Elementarblöcke aus den einzelnen Partikeln aufgebaut werden. Offenbar muß doch schließlich an irgendeiner Stelle der Elementarakt des Einzelschrittes in Betracht gezogen werden.

Zusammenfassend können wir feststellen: Ohne Zweifel ist es eine Übertreibung zu behaupten, daß die Theorie von Kossel und Stranski im Widerspruch zu allen auf dem Gebiete des Kristallwachstums bekannten Tatsachen steht. Im Gegenteil zeigt es sich, daß die prinzipiellen Ergebnisse auf dem erwähnten Gebiet, jedenfalls soweit es den Kristallographen besonders interessiert, durchaus befriedigend wiedergegeben werden. Insofern und mit Rücksicht darauf, daß die molekularkinetische Betrachtungsweise als logische Fortentwicklung der Gittertheorie betrachtet werden muß, darf sie mit Recht als außerordentlich fruchtbar angesehen werden. Die Grenzen der Theorie liegen deutlich dort, wo bei den Wachstumsvorgängen die äußeren Faktoren (Adsorption, Sekundärprozesse u. a.) eine entscheidende Rolle zu spielen beginnen.

[14]) W. Kossel, Physik. Z. **29**, 553 (1928).
[15]) D. Balarew, Kolloid-Beih. **52**, 47 (1940).

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Åbo-Akademie, Åbo (Finnland).

Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen.

IV. Die Hydroxylionenaktivität der Natriumlauratlösungen bei 20°.[1])

Von P. Ekwall und L. G. Lindblad (Åbo, Finnland).

(Eingegangen am 12. November 1940)

Zur Prüfung der neuen Theorie der Hydrolyse[2]) haben wir die Konzentrationsabhängigkeit der Hydroxylionenaktivität und des Hydrolysegrades mehrerer Seifen neu bestimmt. In dieser Arbeit wird über Messungen in Natriumlauratlösungen bei 20° C berichtet[3]).

Die Meßmethode.

Die Hydroxylionenaktivität der Lauratlösungen wurde mit der Glaselektrode gemessen. Die Brauchbarkeit dieser Elektrode zur Untersuchung von Seifenlösungen war schon früher durch die im hiesigen Institut ausgeführten potentiometrischen Titrationen erwiesen worden. Sie geht auch aus einem kürzlich von Stauff veröffentlichten Vergleich zwischen der Wasserstoff- und der Glaselektrode hervor[5]). Die Glaselektrode kam in vorliegender Untersuchung in der

[1]) Teil I, II und III Kolloid-Z. **77**, 320 (1936); **85**, 16 (1938) und **92**, 141 (1940).
[2]) Teil III Kolloid-Z. **92**, 141 (1940).
[3]) Die Messungen wurden schon im Frühling 1938 ausgeführt. Über ihre Ergebnisse wurde in Vorträgen im Mai 1938 (Finska Kemistsamfund. Medd. **1939**, 8) und auf dem 5. Nordischen Chemikerkongreß in Kopenhagen im Sommer 1939 (Tekn. Fören. i Finland Förhandl. **1940**, 178) kurz berichtet.
[4]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **84**, 284 (1938).
[5]) J. Stauff, Z. physik. Chem. Abt. A **183**, 55 (1938).

Form einer Rohrelektrode von Hellige zur Anwendung. Der Bau der Kette, deren EMK gemessen wurde, geht aus Fig. 1 hervor. Die röhrenförmige Glaselektrode (Gl. El.) war von einem äußeren Mantelgefäß umschlossen und der Zwischenraum mit einer an Kalomel gesättigten 0,1n HCl-Lösung gefüllt, welche die Verbindung mit einer 0,1-n HCl-Kalomelelektrode (Kal. El. I) herstellte. Die Seifenlösung wurde aus dem Vorratsgefäß S direkt in die Elektrode emporgesaugt, ohne mit der äußeren Luft in Berührung zu kommen. Bei dem Emporsaugen waren der Hahn A und die Klemme B geöffnet, die Klemme C dagegen geschlossen. Sobald die Kugel K mit Lösung gefüllt worden war, wurde A geschlossen, die Kugel durch C entleert und neue Lösung in die Kugel emporgesaugt. In dieser Weise wurde die Glaselektrode mehrmals mit frischer Lösung gespült. Das Innere der Glaselektrode wurde über die Seifenlösung in S, die Brücke D und das Gefäß F mit einer gesättigten Kalomelelektrode (Kal. El. II) verbunden. Die Brücke wurde durch Emporsaugen, das Gefäß F in gleicher Weise durch Überfließen via D mit Seifenlösung aus S gefüllt. Die Verbindung zwischen der Kalomelelektrode und F wurde durch einen mit gesättigter KCl-Lösung durchtränkten porösen Stift aus unglasiertem Porzellan und ein mit derselben Lösung gefülltes kapillar ausgezogenes Glasrohr hergestellt. Hierdurch wurde eine scharfe Trennungsfläche zwischen Seifenlösung und gesättigter KCl-Lösung erreicht, welche leicht erneuert werden konnte.

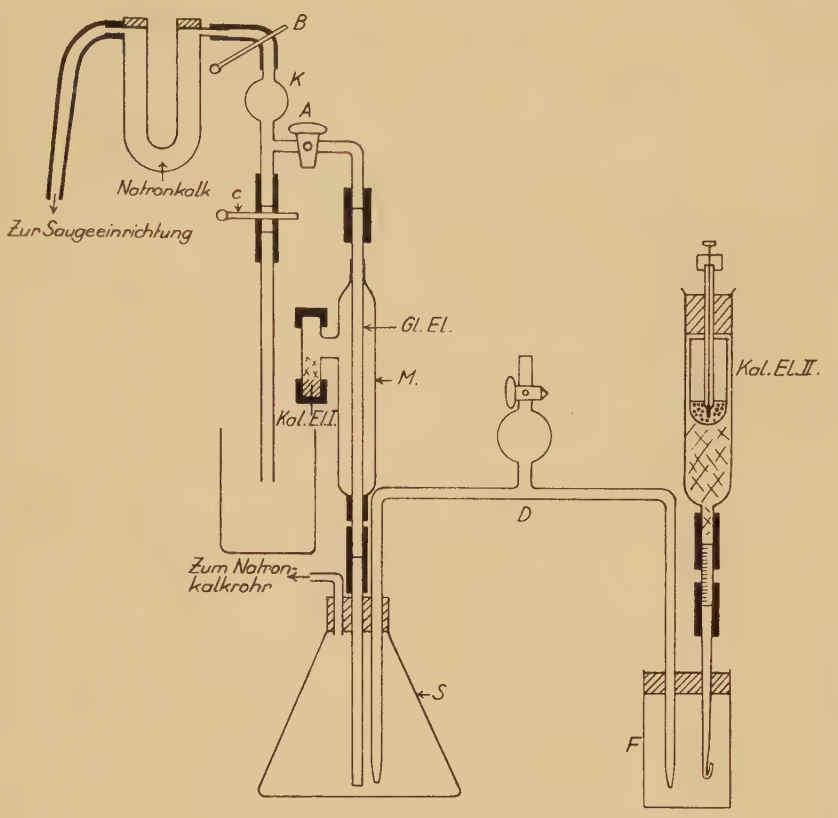


Fig. 1

Die elektromotorische Kraft dieser Kette wurde mit einem Röhrenpotentiometer (dem „Ultraionograph" von Wulff-Kordatzki, hergestellt von F. M. Lautenschläger) gemessen. Die ganze Meßanordnung wurde, um gegen äußere Störungen geschützt zu sein, in einen großen geerdeten Faraday-Käfig eingebaut.

Die Glaselektrode wurde mit Pufferlösungen geeicht, deren p_H-Werte mit der Wasserstoff- und der Chinhydronelektrode kontrolliert wurden. Folgende Puffersysteme wurden hierbei verwendet: Standardazetat, prim. Phosphat-sek. Phosphat, Borat-Salzsäure, Glykokoll-Natronlauge. Die Eichkurve hatte wenigstens bis zu p_H 10,5 hinauf einen geradlinigen Verlauf. Die Elektrode wurde hin und wieder kontrolliert; sie blieb während der ganzen Untersuchung unverändert. Der Natriumfehler der Glaselektrode wurde durch besondere Messungen mit natriumchloridhaltigen Glykokoll-Natronlauge-Lösungen bestimmt. Innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes (bis zu 0,2-n, $p_H < 10{,}3$) ist er sehr klein. Es werden die p_H-Werte mit Korrektion unten angeführt. — Das Potential der Kalomelelektrode wurde mehrmals kontrolliert.

Das Natriumlaurat wurde in der im hiesigen Institut üblichen Weise aus alkoholischer Natronlauge (aus metallischem Natrium und absolutem Alkohol) und reiner Fettsäure hergestellt. Das zu dem Bereiten der Lösungen verwendete Wasser war durch zweimalige Destillation gereinigt und

durch nachheriges langes Durchlüften von Kohlensäure möglichst befreit worden. Jede Lösung wurde für sich durch Einwägen von Natriumlaurat und Wasser in kleinen ausgedämpften und sorgfältig gereinigten Jena-Glaskolben hergestellt. Die mit Kautschukstopfen gut verschlossenen Kolben wurden vor dem Messen wenigstens 18—24 Stunden in einem Thermostat bei 20° C aufbewahrt. Der Kolben wurde direkt an die Glaselektrode angeschlossen und diese dann in der oben beschriebenen Weise gespült und gefüllt. Nach dem Einfüllen dauerte es im allgemeinen 2—3 Minuten, bevor das Potential konstant wurde, dann blieb es aber eine längere Zeit unverändert. Die Elektrode wurde nacheinander mehrmals mit frischer Lösung gefüllt und das Potential gemessen; gewöhnlich stimmten die Werte vollkommen miteinander überein, jedenfalls waren die Schwankungen kleiner als $\pm$ 0,3 mV. Bei der oben beschriebenen Bereitungsweise der Lösungen war es schwierig, genau dieselbe Konzentration zwecks Kontrollmessungen mehr als einmal herzustellen; es wurde aber eine sehr große Anzahl verschiedener Lösungen untersucht, deren Seifengehalt nicht weit voneinander lag. Im ganzen ist die Hydroxylionenaktivität in etwa 50 Natriumlauratlösungen zwischen 0,001- und 0,2-n gemessen worden. Die Messungen wurden bei 20° C ausgeführt. Die Meßapparatur stand in einem Zimmer, dessen Temperatur auf 20 $\pm$ 0,2° konstant gehalten wurde. Wenn nötig wurde eine Temperaturkorrektur eingeführt.

Bei Messungen der vorliegenden Art ist die Luftkohlensäure die am schwierigsten zu beseitigende Fehlerquelle. Durch die in dieser Untersuchung verwendete Arbeitsweise wurde sie aber weitgehend eliminiert; die Seifenlösung wurde ja, ohne mit der kohlensäurehaltigen Außenluft in Berührung zu kommen, direkt in die Glaselektrode übergeführt. Immerhin muß man mit dem kleinen Kohlensäuregehalt des Lösungswassers rechnen; und gerade in den größten Verdünnungen, wo die Pufferwirkung der Seifensubstanz klein ist, bewirkt jener eine beträchtliche Verminderung der Hydroxylionenkonzentration. Um ein richtiges Bild der Hydrolyse zu erhalten, muß also eine Kohlensäurekorrektion eingeführt werden. Um eine solche zu ermöglichen, wurde immer die Eigenleitfähigkeit des Lösungswassers bestimmt. Nun hängt aber die Größe der Kohlensäurewirkung sowohl von dem Dissoziationszustand der Kohlensäure, d. h. von der Alkalität der Lösung, als auch von der Art der Hydrolyseprodukte ab. Das Problem der Kohlensäurekorrektion bedarf deshalb einer besonderen theoretischen Behandlung; wir kommen zu dieser Frage in einer späteren Arbeit dieser Reihe zurück und führen vorläufig die gemessenen Werte unkorrigiert an[6]).

Die Meßresultate.

Wir geben die Meßresultate zuerst in Tabellenform wieder. Die Konzentration ist in Gewichts-

Tabelle I. Die Hydrolyse des Natriumlaurats bei 20° C.

Nw	p_H	$a_{OH'}$	γ
0,00113	7,19	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$0,93 \cdot 10^{-4}$
0,00209	7,42	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$0,85 \cdot 10^{-4}$
0,00281	7,48	$2,04 \cdot 10^{-7}$	$0,73 \cdot 10^{-4}$
0,00380	7,68	$3,24 \cdot 10^{-7}$	$0,85 \cdot 10^{-4}$
0,00402	7,71	$3,47 \cdot 10^{-7}$	$0,86 \cdot 10^{-4}$
0,00521	7,82	$4,47 \cdot 10^{-7}$	$0,86 \cdot 10^{-4}$
0,00570	7,81	$4,36 \cdot 10^{-7}$	$0,77 \cdot 10^{-4}$
0,00640	7,78	$4,08 \cdot 10^{-7}$	$0,64 \cdot 10^{-4}$
0,00751	7,84	$4,68 \cdot 10^{-7}$	$0,62 \cdot 10^{-4}$
0,00757	7,91	$5,50 \cdot 10^{-7}$	$0,71 \cdot 10^{-4}$
0,00774	7,93	$5,75 \cdot 10^{-7}$	$0,74 \cdot 10^{-4}$
0,00785	8,02	$7,08 \cdot 10^{-7}$	$0,90 \cdot 10^{-4}$
0,00936	8,17	$10,00 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$
0,00945	8,11	$9,33 \cdot 10^{-7}$	$0,99 \cdot 10^{-4}$
0,01074	8,29	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$
0,01147	8,36	$1,55 \cdot 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$
0,01270	8,39	$1,66 \cdot 10^{-6}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$
0,01332	8,44	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$
0,01544	8,59	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$
0,01713	8,65	$3,02 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$
0,01810	8,70	$3,39 \cdot 10^{-6}$	$1,87 \cdot 10^{-4}$
0,01871	8,73	$3,63 \cdot 10^{-6}$	$1,94 \cdot 10^{-4}$
0,01953	8,76	$3,89 \cdot 10^{-6}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$
0,02162	8,84	$4,68 \cdot 10^{-6}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$
0,02260	8,92	$5,62 \cdot 10^{-6}$	$2,49 \cdot 10^{-4}$
0,02326	8,98	$6,17 \cdot 10^{-6}$	$2,65 \cdot 10^{-4}$
0,02392	9,02	$7,08 \cdot 10^{-6}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$
0,02620	9,14	$9,33 \cdot 10^{-6}$	$3,56 \cdot 10^{-4}$
0,02730	9,25	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-4}$
0,02835	9,28	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$4,54 \cdot 10^{-4}$
0,02920	9,32	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$4,84 \cdot 10^{-4}$
0,02980	9,35	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$5,08 \cdot 10^{-4}$
0,03020	9,36	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$5,14 \cdot 10^{-4}$
0,03170	9,51	$2,19 \cdot 10^{-5}$	$6,90 \cdot 10^{-4}$
0,03280	9,64	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$8,99 \cdot 10^{-4}$
0,03555	9,71	$3,47 \cdot 10^{-5}$	$9,76 \cdot 10^{-4}$
0,03626	9,75	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$10,5 \cdot 10^{-4}$
0,03722	9,79	$4,17 \cdot 10^{-5}$	$11,2 \cdot 10^{-4}$
0,03984	9,86	$4,90 \cdot 10^{-5}$	$12,3 \cdot 10^{-4}$
0,05206	10,07	$7,94 \cdot 10^{-5}$	$15,1 \cdot 10^{-4}$
0,06180	10,15	$9,55 \cdot 10^{-5}$	$15,4 \cdot 10^{-4}$
0,07323	10,15	$9,55 \cdot 10^{-5}$	$13,1 \cdot 10^{-4}$
0,08290	10,09	$8,32 \cdot 10^{-5}$	$10,0 \cdot 10^{-4}$
0,09950	10,15	$9,55 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
(0,1833	10,15	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$)

[6]) Dem Kohlensäuregehalt des Lösungswassers zufolge sind die untersuchten Lauratlösungen also mit solchen zu vergleichen, welche einen kleinen Laurinsäureüberschuß enthalten. In Gegenwart eines kleinen Fettsäureüberschusses treten übrigens die verschiedenen Konzentrationsgebiete bisweilen deutlicher als sonst hervor, wogegen ein Alkaliüberschuß die Grenzen undeutlicher macht.

normalität, Mol Laurat pro 1000 g Lösung, angegeben. Da die Dichte der verdünnten Lauratlösungen nur wenig über Eins liegt, haben wir es nicht für nötig gehalten, die Konzentrationen in Volumnormalität umzurechnen. Für die 0,02-n Lösung ist diese nur 0,00001 und für die 0,04-n 0,00004 größer als die Gewichtsnormalität. In der Tabelle sind sowohl die gefundenen p_H-Werte, die Hydroxylionenaktivitäten sowie die hieraus berechneten Werte für den Hydrolysegrad (γ) angeführt worden. Bei den Berechnungen wurde der K_w-Wert $10^{-14,17}$ verwendet[7]). Eine Korrektur für das Diffusionspotential haben wir nicht einführen können.

Im allgemeinen wurden, wie gesagt, konstante und reproduzierbare Potentiale mit der Glaselektrode erhalten. Nur in den größten Konzentrationen traten Schwankungen auf. Dies steht damit im Zusammenhang, daß diese Lösungen übersättigt sind und daß aus ihnen die überschüssige Seifensubstanz mit der Zeit abgeschieden wird. So wurde z. B. in der 0,183-n klaren Lösung etwa $p_H = 10{,}33$ gefunden. Sechs Minuten später war die Lösung gallertartig geworden und ihr p_H bis etwa 10,15 gesunken. Mit übersättigten Lösungen hat man noch bis zu etwa 0,05-n hinunter zu tun, wenn auch dieselben lange Zeit klar bleiben. Die überschüssige Substanz bleibt hier als sog. Übersättigungskolloid in der Lösung verteilt. Obwohl in diesen Lösungen kein wahres Gleichgewicht herrschte, waren ihre p_H-Werte doch konstant. Zwischen den p_H-Werten verschiedener Lösungen traten aber Schwankungen auf. — Auch in der Gegend um die Grenzkonzentration lag eine gewisse Schwierigkeit vor, ganz reproduzierbare p_H-Werte zu erhalten; die Schwankungen waren aber recht klein.

Um einen direkten Vergleich mit älteren Messungen zu ermöglichen, wird zuerst die Konzentrationsabhängigkeit der p_H-Werte graphisch

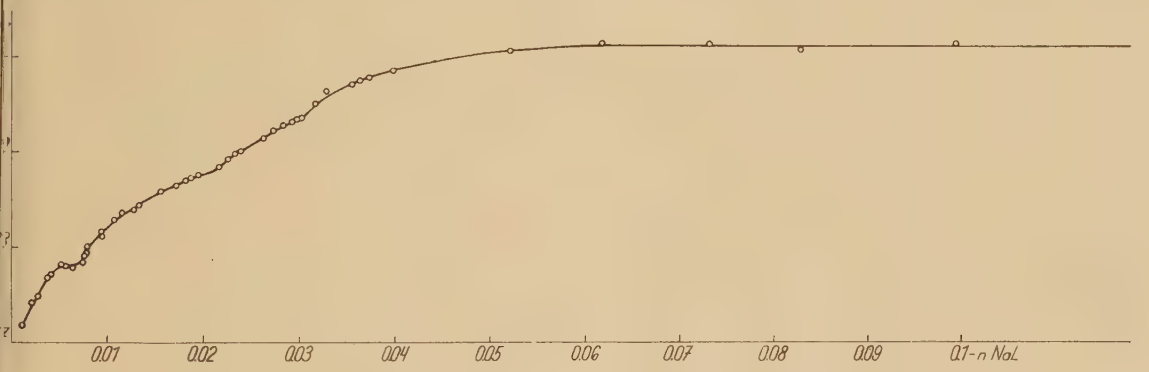


Fig. 2. Die p_H-Kurve des Natriumlaurats. 20° C.

wiedergegeben (Fig. 2). Diese Darstellungsweise gibt ja außerdem einen besseren Überblick als die Wiedergabe der $a_{OH'}$-Werte.

Die p_H-Kurve zerfällt in mehrere Abschnitte. Bei höheren Konzentrationen, etwa oberhalb 0,05-n, bleibt der p_H-Wert unverändert. Etwa bei der kritischen Konzentration hat die Kurve eine Einbuchtung. Schon bei Ekwall's Messungen von 1927[8]) trat diese zutage. Dagegen ist die sehr deutlich hervortretende Einbuchtung der Kurve bei der Grenzkonzentration früher nicht beobachtet worden. Zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration tritt noch ein dritter Knickpunkt bei etwa 0,021-n hervor.

Bezüglich des Verlaufs der Hydrolyse können also mehrere Konzentrationsgebiete unterschieden werden. Diese treten noch deutlicher bei der graphischen Darstellung des Konzentrationsverlaufs des Hydrolysegrades hervor (Fig. 3).

Sechs verschiedene Konzentrationsbereiche können hier unterschieden werden: 1. Bei den größten Verdünnungen bis zu der Grenzkonzentration 0,006-n hinauf bleibt der Hydrolysegrad konstant. 2. Dicht oberhalb der Grenzkonzentration durchläuft der Hydrolysegrad ein schwach ausgeprägtes Minimum, um dann von etwa 0,008-n an geradlinig bis zu etwa 0,021—0,022-n langsam anzusteigen. 3. Von hier ab bis zu 0,03-n (also bis zur Gegend der kritischen Konzentration) nimmt der Hydrolysegrad schneller als vorher zu. 4. Oberhalb der kritischen Konzentration folgt dann ein Gebiet mit noch steiler emporsteigender Kurve. 5. Von etwa 0,035—0,037-n an wird die Kurve allmählich weniger steil. 6. Bei 0,05 bis

[7]) H. S. Harned und W. J. Hamer, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2198 (1933). — In den früheren Publikationen ist der ältere K_w-Wert $10^{-14,07}$ verwendet worden.

[8]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis math. physic. IV, **6**, 44 (1927).

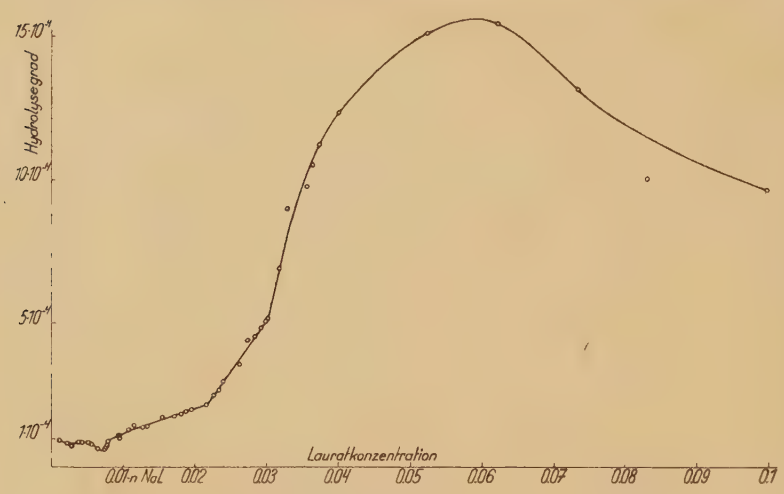


Fig. 3. Der Hydrolysegrad des Natriumlaurats. 20° C.

0,06-n durchläuft der Hydrolysegrad ein Maximum und fängt dann an abzunehmen.

Die Hydrolyseprodukte.

Bevor wir zu der Besprechung der Hydrolysegleichgewichte übergehen, wollen wir das, was über die Hydrolyseprodukte des Laurats bekannt ist, in Erinnerung bringen:

Unterhalb der Grenzkonzentration, 0,006-n, führt die Hydrolyse zur Bildung von Laurinsäure. Diese tritt unter Umständen in abgeschiedener Form auf. Oberhalb der Grenzkonzentration führt die Hydrolyse zur Bildung von saurer Seife, die unterhalb 32° C in kristallisierter Form auftritt. Ihre Zusammensetzung ist 1 NaL · 1 HL. Oberhalb 32° C kann diese saure Seife in den Lauratlösungen nicht bestehen. Wenn ein abgeschiedenes saures Laurat oberhalb dieser Temperatur in sichtbaren Partikeln überhaupt vorkommt, so tritt es in kristallinisch-flüssiger Form auf. Das Konzentrationsgebiet, wo dieses erscheint, liegt zwischen etwa 0,02-n und der kritischen Konzentration, 0,028-n. Seine Zusammensetzung ist 2 NaL · 1 HL · x H_2O. Oberhalb der kritischen Konzentration sind die Lauratlösungen frei von abgeschiedenen Hydrolyseprodukten. Hier führt die Hydrolyse zu einer kolloiden sauren Seife die fettsäureärmer ist als die kristallisierte.

Bei 20° C, derjenigen Temperatur, welche uns hier interessiert, tritt also Fettsäure unterhalb (erstes Trübungsgebiet) und saures Laurat 1 NaL · 1 HL oberhalb (zweites Trübungsgebiet) der Grenzkonzentration in abgeschiedener Form auf. In Lauratlösungen, welche sorgfältig gegen die Kohlensäure der Luft geschützt sind, liegt zwischen diesen Gebieten ein kleiner Bereich mit klaren Lösungen. Schon in Gegenwart von einem kleinen Fettsäureüberschuß verschwindet aber dieser, und die beiden Trübungsgebiete grenzen direkt aneinander.

Nach älteren Beobachtungen würde man erwarten, daß die Hydrolyse zur Bildung der erwähnten kristallisierten sauren Seife bis zu der kritischen Konzentration hinauf führen würde. Es sind aber neulich Beobachtungen gemacht worden, die möglicherweise auf das Auftreten einer neuen sauren Seife schon von etwa 0,021-n an, hindeuten. Vor ein paar Jahren wurde nämlich beobachtet, daß das zweite Trübungsgebiet gelegentlich in zwei Teile zerfällt[9]). Dies hat sich später bestätigen lassen. Besonders in Gegenwart von etwas überschüssiger Laurinsäure tritt die Erscheinung deutlich zutage. In Fig. 4 geben wir eine derartige Trübungskurve wieder.

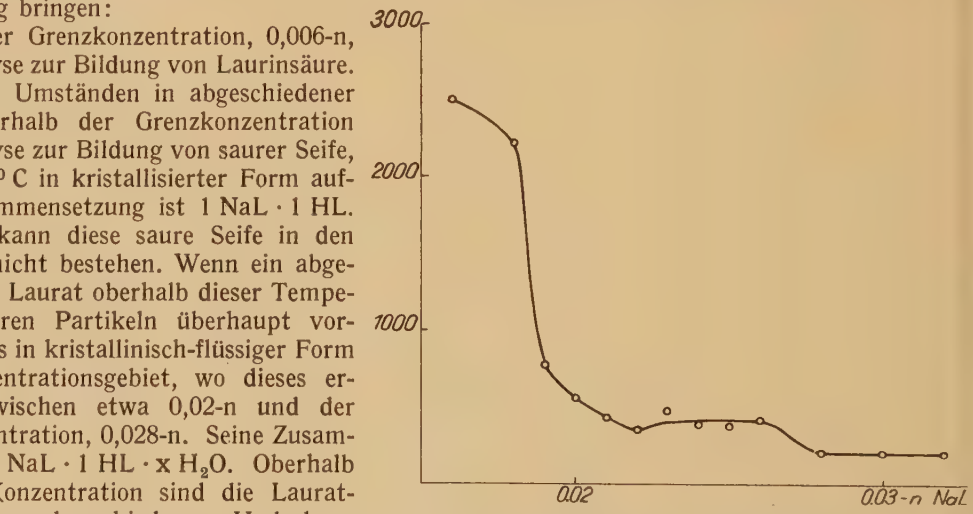


Fig. 4. Trübungskurve von Natriumlauratlösungen mit 0,5 Mol-Proz. Laurinsäure. 20° C.

Die Fig. 4 zeigt den Verlauf der Nephelometerkurve bei 20° C zwischen 0,016-n und 0,03-n. Unterhalb 0,021-n entstand bald nach dem Bereiten der Lösungen eine grobkristalline Trübung; oberhalb 0,021-n waren die Lösungen jedoch noch nach 12—18 Stunden nur opalisierend. Mit der

[9]) P. Ekwall, Kolloid-Z. 77, 320 (1936).

Zeit entstand schließlich auch hier eine deutlich kristalline Ausscheidung. Die Neigung zur Kristallisation in den Lösungen oberhalb 0,021-n wird aber mit abnehmendem Fettsäureüberschuß immer kleiner. In ganz fettsäurefreien Lauratlösungen, welche gegen die Luftkohlensäure sorgfältig geschützt sind, tritt eine Kristallbildung in dem betreffenden Konzentrationsgebiet auch nach langer Zeit nicht ein.

Das Gebiet, wo die opalisierende Trübung vorkommt, stimmt mit dem überein, wo kristallinisch-flüssiges saures Laurat oberhalb 32° C auftritt. Die Annahme liegt deshalb nahe, daß die Opaleszenz von dieser Substanz herrühre. Die Zweiteilung des zweiten Trübungsgebiets würde also nur auf der verzögerten Rückumwandlung der kristallinisch-flüssigen sauren Seife in die kristallisierte, 1 NaL · 1 HL, beruhen. Da die opalisierende Trübung aber in reinen Seifenlösungen so lange bestehen bleibt und die charakteristischen doppelbrechenden Kugeln der kristallinisch-flüssigen sauren Seife in ihnen mikroskopisch nicht beobachtet werden konnten, muß man aber auch mit der Möglichkeit rechnen, daß in dem oberen Teil des zweiten Trübungsgebiets ein wirkliches Gleichgewicht herrscht und daß die trübende Substanz aus einer bisher unbekannten sauren Seife besteht, welche, wie es scheint, in grober kolloider Verteilung auftritt.

Daß die dicht oberhalb der kritischen Konzentration gebildete saure Seife verhältnismäßig fettsäurearm sein muß, zeigt die große Empfindlichkeit der Hydroxylionenaktivität dieser Lösungen gegen kleine Fettsäurezusätze. Dies geht u. a. aus der potentiometrischen Titration des Laurats mit HCl hervor[10]). Schon durch relativ kleine HCl-Zusätze wird die Hydroxylionenaktivität von Lösungen, welche konzentrierter als 0,03-n sind, zu der für die kritische Konzentration charakteristischen herabgedrückt. Die aus den experimentellen Daten berechnete Zusammensetzung der bis zu diesem Punkt gebildeten sauren Seife ist 4—8 Mol NaL · 1 Mol HL[11]). Versuche, bei denen kleine Laurinsäuremengen direkt in Lauratlösungen aufgelöst wurden, haben zu einem ähnlichen Resultat geführt. Wir führen folgende Versuchsreihe an, in der die Hydroxylionenaktivität einer 0,0344-n Lauratlösung, zu welcher verschiedene Mengen Laurinsäure zugesetzt worden waren, gemessen wurde (Fig. 5).

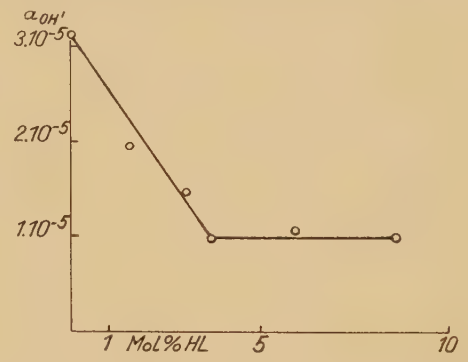


Fig. 5. Die Veränderung der Hydroxylionenaktivität einer 0,0344 n-Natriumlauratlösung beim Laurinsäurezusatz. 20° C.

Bei den ersten Fettsäurezusätzen, bis zu 3,7 Mol-Proz. hinauf, sinkt die Hydroxylionenaktivität sehr schnell. Aus diesen Werten berechnet sich im Durchschnitt 5—6 Mol NaL · 1 Mol HL für die Zusammensetzung der gebildeten sauren Seife. Wenn größere Laurinsäuremengen zugesetzt werden, bleibt die Hydroxylionenaktivität, wenigstens bis zu 8,5 Mol-Proz. hinauf, ungefähr bei dem Wert, der für die kritische Konzentration charakteristisch ist, konstant. Hieraus geht hervor, daß bei der kritischen Konzentration eine Umwandlung einer fettsäureärmeren in eine fettsäurereichere saure Seife stattfindet.

Bei höheren Lauratkonzentrationen scheint nach ähnlichen Versuchen die saure Seife noch fettsäureärmer als die oben angegebene zu sein. Die Messungen reichen aber noch nicht aus, um die Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte des Laurats oberhalb der kritischen Konzentration mit voller Sicherheit festzustellen.

Die Natriumlauratlösungen gehören, bezüglich des Verlaufs der Hydrolyse, bei 20° C zu dem Haupttypus 5[12]): Es kommen zwei Trübungsgebiete vor; das zweite zerfällt in zwei Teile. Wir haben hier mit einer Unterabteilung dieses Haupttypus zu tun, welche dadurch charakterisiert ist, daß zwischen den Trübungsgebieten ein Bereich mit klaren Lösungen auftritt.

Besprechung der Hydrolysegleichgewichte und Prüfung der neuen Hydrolysetheorie.

In den größten Verdünnungen, wo die Hydrolyse zur Bildung freier Laurinsäure führt, die Lösung aber noch nicht an dieser gesättigt ist,

[10]) Bei der potentiometrischen Titration mit HCl entsteht Natriumchlorid. Hierdurch wird die Möglichkeit zur Abscheidung natriumhaltiger saurer Seifen vergrößert. Die Verhältnisse in den Titrationslösungen sind also mit denen in den reinen Lauratlösungen nicht ganz vergleichbar.

[11]) P. Ekwall, Kolloid-Z. 84, 284 (1938).

[12]) P. Ekwall, Kolloid-Z. 92, 141 (1940).

nimmt der Hydrolysegrad mit steigender Lauratkonzentration proportional zu $\sqrt{\frac{1}{c}}$ laut Gleichung (1) [I, 3][13]) ab:

$$\gamma = \sqrt{\frac{K_w}{K_F}} \cdot \frac{1}{c}. \qquad (1)$$

(K_F = Dissoziationskonstante der Laurinsäure; c = Lauratkonzentration.)

Sobald die Lösung an Laurinsäure gesättigt wird, wird der Hydrolysegrad konstant. Da die Hydrolyse des Laurats recht klein ist, gilt nun [II, 7]:

$$\gamma = \frac{K_w}{K_F L_F}. \qquad (2)$$

(L_F = Löslichkeit der Laurinsäure.)

Bei unseren Messungen wurde beinahe im ganzen untersuchten Gebiet unterhalb der Grenzkonzentration ein fast konstanter Hydrolysegrad gefunden. Diese Lösungen waren also mit Laurinsäure gesättigt.

Oberhalb der Grenzkonzentration treten die charakteristischen Kristalle der sauren Seife 1 $NaL \cdot 1$ HL auf. Wenn diese in der von der neuen Hydrolysetheorie vorausgesetzten Art, d. h. durch die Hydrolyse von Doppelionen, L_2'', entsteht, muß die Hydroxylionenaktivität jetzt der Gleichung [IV B, 18] folgen, und der Hydrolysegrad also nach Gleichung (3) zunehmen:

$$\gamma = \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot \frac{a_{L_2''} \cdot a_{Na^\cdot}}{c} = \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot \frac{c}{2} \cdot x \cdot f_{L_2''} \cdot f_{Na^\cdot}. \qquad (3)$$

(K_{S_1} = Dissoziationskonstante der LHL'-Ionen; P_{S_1} = Aktivitätsprodukt der sauren Seife 1 NaL·1 HL; $f_{L_2''}$, $f_{Na^\cdot}$ = Aktivitätskoeffizienten; $x = \frac{2\,[L_2'']}{c}$ = der zu Doppelionen assoziierte Anteil der Laurationen.)

In logarithmischer Darstellung ergibt diese Gleichung:

$$\log\gamma = \log\frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot \frac{1}{2} + \log c + \log x + \log f_{L_2''} + \log f_{Na^\cdot}. \qquad (4)$$

Unter besonderen Bedingungen, d. h. wenn die Assoziation nahezu hundertprozentig ist ($x \approx 1$) und wenn die Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt werden können, gehen die Gleichungen (3) und (4) in (3a) bzw. (4a) über:

$$\gamma = \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot \frac{c}{2}. \qquad (3a)$$

$$\log\gamma = \log\frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot \frac{1}{2} + \log c. \qquad (4a)$$

[13]) Eingeklammert geben wir diejenige Bezeichnung jeder Gleichung an, welche diese im Teil III dieser Reihe hatte. Mit römischen Ziffern wird der Abschnitt, in dem die Gleichung vorkam, mit arabischen die Nummer der Gleichung selbst bezeichnet.

Die $\log\gamma$—$\log c$-Kurve hat in diesem Falle die Neigung 1. Nun können aber die Aktivitätskoeffizienten innerhalb desjenigen Konzentrationsgebiets, 0,008—0,021-n, das uns hier interessiert, nicht gleich 1 gesetzt werden, um so weniger, je größer die Assoziation ist. Wenn $x = 1$, so muß die Neigung der $\log\gamma$ — $\log c$-Kurve deshalb bedeutend kleiner als 1 sein. Wenn die Assoziation dagegen innerhalb des betreffenden Gebiets zunimmt, wird die Wirkung der abnehmenden Aktivitätskoeffizienten teilweise oder ganz kompensiert; die Neigung der Kurve kann sich unter diesen Umständen 1 nähern oder sogar größer als 1 werden.

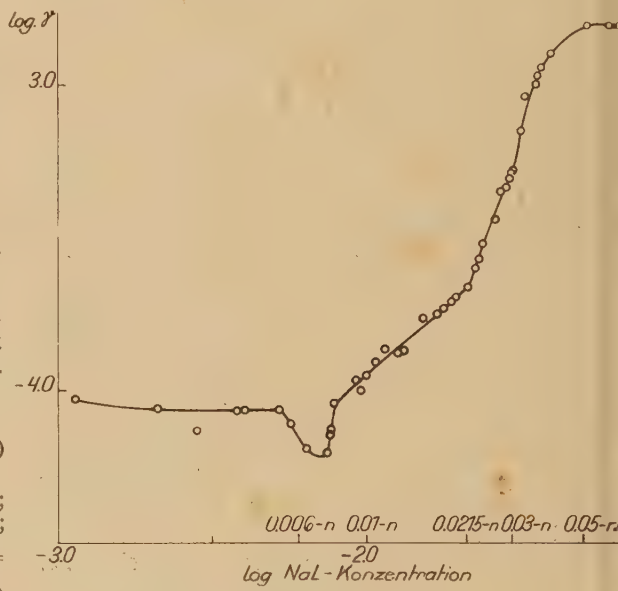


Fig. 6. Die $\log\gamma$ — $\log c$-Kurve.

In Fig. 6 ist die experimentelle Hydrolysekurve im logarithmischen Koordinatensystem dargestellt worden. Aus ihr ist zu entnehmen, daß die Kurve innerhalb des Abschnittes 0,01 bis 0,021-n eine Gerade mit der Neigung $\sim 0{,}85$ ist. Ihr Verlauf stimmt also mit dem nach der neuen Hydrolysetheorie zu erwartenden gut überein.

Nach der älteren Auffassung über die Bildung der sauren Seife 1 $NaL \cdot 1$ HL würde diese durch die Hydrolyse einfacher Fettsäureionen und eine sekundäre Reaktion zwischen der Fettsäure und Seife entstehen:

$$L' + H_2O \rightleftharpoons HL + OH',$$
$$HL + L' + Na^\cdot \rightleftharpoons NaL \cdot HL.$$

Wenn das Aktivitätsprodukt der sauren Seife mit P_S bezeichnet wird, hat man in diesem Fall für die Hydroxylionenaktivität:

$$a_{OH'} = \frac{K_w}{K_F P_S} \cdot a_{L'^2} \cdot a_{Na^+} \approx \frac{K_w}{K_F P_S} \cdot c^3 \cdot f_{L'^2} \cdot f_{Na^+} \quad (5)$$

Den Hydrolysegrad müßte man folglich mit Gleichung (6) berechnen können:

$$\gamma = \frac{K_w}{K_F P_S} \cdot c^2 \cdot f_{L'^2} \cdot f_{Na^+}. \quad (6)$$

In logarithmischer Darstellung hat die Kurve dieser Gleichung die Neigung $\gtrless 2$.

Die experimentellen Resultate stimmen also nicht mit der Forderung der älteren Theorie, wohl aber, wie wir schon oben zeigten, mit der der neuen überein.

Von 0,021-n hinauf ändert die Hydrolysegradkurve deutlich ihre Richtung. Von hier ab muß also ein neues Hydrolysegleichgewicht vorherrschen. Wir befinden uns hier in dem oben besprochenen oberen Teil des zweiten Trübungsgebiets. Die Lösungen enthielten bei der p_H-Messung nur eine feine Trübung, aber keine Kristalle, und noch nach mehreren Tagen war in dieser Hinsicht keine Veränderung eingetreten. Aus dem Verlauf der Hydrolysekurve kann man Auskunft über die Natur des Hydrolysegleichgewichts in diesem Bereich und also auch über die Zusammensetzung des feinverteilten sauren Laurats erhalten.

Auch in diesem Gebiet hat die experimentelle Hydrolysegradkurve in logarithmischer Darstellung fast einen geraden Verlauf; die Neigung ist $\sim 2{,}6$. Nach der neuen Theorie könnte eine derartige Neigung durch die Hydrolyse vierfacher Laurationen unter Ausscheidung der sauren Seife 3 NaL · 1 HL entstehen [VIII, 39]:

$$\gamma = \frac{K_w}{K_{S_3} P_{S_3}} \cdot \frac{a_{L_4''''} \cdot a_{Na^+}^3}{c} = \frac{K_w}{K_{S_3} P_{S_3}} \cdot \frac{c^3}{4} \cdot u \cdot f_{L_4''''} \cdot f_{Na^+} \approx \frac{K_w}{K_{S_3} P_{S_3}} \cdot \frac{c^3}{4}. \quad (7)$$

(K_{S_3} = Dissoziationskonstante der L_3HL''-Ionen; P_{S_3} = Aktivitätsprodukt der entsprechenden sauren Seife; $u = \frac{4\,[L_4'''']}{c}$ = der zu vierfachen Ionen assoziierte Anteil der Laurationen.)

Würde dagegen eine saure Seife der Zusammensetzung 2 NaL · 1 HL durch die Hydrolyse dreifacher L_3'''-Ionen entstehen, wäre die Neigung ~ 2 zu erwarten. Nun muß man aber auch die Möglichkeit berücksichtigen, daß diese saure Seife sekundär aus den LHL'- und L'-Ionen entstehen kann:

$$LHL' + L' + 2\,Na. \rightleftharpoons 2\,NaL \cdot 1\,HL,$$
$$a_{LHL'} \cdot a_{L'} \cdot a_{Na^+}^2 = P_{S_2'}.$$

Dann wird:

$$\gamma = \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_2'}} \cdot \frac{a_{L_2''} \cdot a_{L'} \cdot a_{Na^+}^2}{c} = \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_2'}} \cdot \frac{c^3}{2} \cdot x(1-x) \cdot f_{L_2''} \cdot f_{L'} \cdot f_{Na^+}^2. \quad (8)$$

Auch in diesem Fall könnte gelegentlich eine Kurve mit der Neigungstangente ~ 3 resultieren.

Auf Grund des bisher wiedergegebenen experimentellen Materials kann zwischen diesen beiden Möglichkeiten [3 NaL · 1 HL, Gleichung (7) bzw. 2 NaL · 1 HL, Gleichung (8)] nicht entschieden werden. Wenn wir trotzdem der ersten Deutung den Vorzug geben, so stützen wir uns auf Messungen, welche erst in einer späteren Abhandlung dieser Reihe veröffentlicht werden. In dieser wird gezeigt werden, daß die Hydrolyse solcher Seifenlösungen, welche tatsächlich die saure Seife 2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure in kristallinisch-flüssiger Form enthalten, zu einer Kurve führt, die in logarithmischer Darstellung die Neigung ~ 2 und nicht ~ 3 hat[14]).

Wenn auch die Frage nach der Zusammensetzung des sauren Laurats und des Hydrolysegleichgewichts der 0,021—0,03-n Lauratlösungen noch nicht als endgültig beantwortet angesehen werden kann, so geht dennoch soviel aus dem Verlauf der experimentellen Hydrolysekurve hervor, daß eine alkalireichere saure Seife als die gewöhnliche, 1 NaL · 1 HL, hier auftreten muß. Vieles spricht dafür, daß wir innerhalb dieses Gebiets mit der Hydrolyse von vierfachen Ionen zu tun haben und daß hierdurch die bisher unbekannte saure Seife 3 NaL · 1 HL entsteht.

Oberhalb der kritischen Konzentration verschwindet jede Trübung. Gleichzeitig wird die Hydrolysekurve noch steiler als vorher, was deutlich zeigt, daß von hier ab ein neues Gleichgewicht vorherrschen muß. Im logarithmischen Koordinatensystem hat die Kurve bis zu etwa 0,037-n hinauf fast einen geraden Verlauf. Die Neigung ist 3,6—4,4. Nach der neuen Theorie könnte eine Hydrolysegradkurve mit der Neigungstangente ~ 4—5 durch die Hydrolyse von sechsfachen Ionen, d. h. L_6''''-Ionen, unter Bildung einer in kolloider Form abgeschiedenen sauren Seife 5 NaL · 1 HL resultieren. Doch könnte ein ähnliches Resultat auch durch die Hydrolyse noch größerer Anionen unter Bildung anderer fettsäurearmer saurer Seifen entstehen. Wie dem auch sei, so stimmen die aus den Hydrolysemessungen gezogenen Schlüsse mit den bisherigen Erfahrungen über die Zusammensetzung der sauren Seife dieses Gebiets gut überein.

Nun muß man aber auch die Möglichkeit berücksichtigen, daß die saure Seife, nicht wie die neue Theorie voraussetzt, direkt durch die Hydrolyse der neu auftretenden mehrwertigen Ionen gebildet wird, sondern durch eine sekundäre

[14]) Natriumkaprinatlösungen bei 20° C. P. Ekwall, Tekn. Fören. i Finland. Förhandl. **1940**, 178.

Reaktion aus der schon unterhalb der kritischen Konzentration gebildeten Seife und irgendwelchen Fettsäureionen entsteht. Die mehrwertigen Ionen selbst würden nicht zu der Hydrolyse beitragen. Wenn die vorausgesetzte sekundäre Reaktion zu einer natriumhaltigen, in kolloider Form ausgeschiedenen sauren Seife führen würde, könnte ein schnellerer Zuwachs der Hydrolyse als zuvor tatsächlich zustande kommen, aber nur unter der Voraussetzung, daß die neue Anionenassoziation hier noch keinen großen Umfang erreicht hat. Eine sekundäre Reaktion dagegen, welche zu einer Adsorptionsverbindung zwischen der sauren Seife und den neu auftretenden mehrwertigen Fettsäureionen führt, kann kaum den von uns nachgewiesenen schnellen Zuwachs der Hydrolyse erklären.

Die neue Theorie sagt voraus, daß der Hydrolysegrad oberhalb der kritischen Konzentration mit zunehmender Assoziation immer langsamer steigen muß (IX), wie dies tatsächlich in den Lauratlösungen zwischen 0,037-n und 0,05-n auch der Fall ist. Zu diesem Verlauf tragen die dank dem Auftreten größerer Mengen vielwertiger Ionen schnell anwachsenden, interionischen Kräfte bei, welche teils die Abnahme der Aktivitätskoeffizienten, teils die Bindung der Natriumionen an die hochwertigen Anionen bewirken. In derselben Richtung wirkt auch, daß die Hydrolyse der großen Ionen leicht über die erste Stufe hinaus gehen kann und immer leichter zur Bildung kolloider saurer Seife führt. Man kann theoretisch voraussehen, daß das Ansteigen der Hydroxylionenaktivität durch das Zusammenwirken dieser Faktoren schließlich zum Stillstand kommen muß, d. h. daß der Hydrolysegrad durch ein Maximum gehen wird, um dann wieder abzunehmen (IX). Es ist zu erwarten, daß dieses Maximum spätestens dort erreicht werden wird, wo der steile Abfall der äquivalenten Leitfähigkeit nachläßt, also bei etwa 0,05-n[15]). Wie wir im experimentellen Teil gesehen haben, durchläuft die Hydrolysegradkurve tatsächlich bei 0,05—0,06-n ein Maximum[16]). Auch in dieser Hinsicht stehen also die experimentellen Tatsachen mit den Forderungen der neuen Hydrolysetheorie in Einklang.

Der Verlauf der Hydrolyse in den engen Übergangsgebieten um die Grenzkonzentration, bei 0,021–0,022-n und bei der kritischen Konzentration wurde bisher nicht berührt. Es mag nur hervorgehoben werden, daß die Theorie für diese Gebiete ein langsameres Ansteigen der Hydroxylionenaktivität als im soeben durchlaufenen Gebiet voraussieht, was durch die experimentellen Resultate auch bestätigt wird. Besonders deutlich geht dies aus dem Verlauf der Hydrolysekurve in der Gegend um die Grenzkonzentration hervor. Hier tritt ein vorübergehendes schwaches Abnehmen des Hydrolysegrades auf, und dieser bleibt dann zwischen etwa 0,0065-n und 0,0075-n niedriger als vorher. Erst von der letztgenannten Konzentration an, bei der wahrscheinlich die ersten Kristalle saurer Seife ausgeschieden werden, fängt der Hydrolysegrad an zu steigen. Das eigentliche Übergangsgebiet mündet also in ein kurzes Gebiet ein, wo keine abgeschiedenen Hydrolyseprodukte vorkommen. Die Hydrolyse führt hier hauptsächlich zur Bildung von LHL'-Ionen und kann nach der Gleichung [IV A, 17] berechnet werden.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die neue Hydrolysetheorie, soweit eine direkte Prüfung möglich gewesen ist, durch die Meßresultate eine Bestätigung gefunden hat. Wo die Prüfung wegen mangelnder Kenntnisse der Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte zu eindeutigen Resultaten nicht geführt hat, hat es sich doch gezeigt, daß triftige Gründe für die Auffassung der Theorie sprechen. Die experimentellen Ergebnisse stehen in keinem Punkt im Gegensatz zu den Forderungen der Theorie.

Die stufenweise Assoziation.

Durch die weitgehende Betätigung der neuen Hydrolysetheorie wird auch die Richtigkeit ihrer Grundannahme, d. h. die Annahme einer stufenweisen Anionenassoziation, bewiesen. In den Lauratlösungen bei 20° C scheint die Assoziation über folgende Stufen hinweg zu gehen:

$$L' \rightarrow L_2'' \rightarrow L_4'''' \rightarrow L_6'''' \rightarrow L_n^{n'}.$$

Das Auftreten einer neuen Assoziationsstufe bedeutet eine wesentliche Veränderung in der Konstitution der Lösung und kommt in deren Eigenschaften in verschiedener Weise zum Ausdruck. Die von Ekwall[17]) in den Lauratlösungen schon 1927 entdeckten charakteristischen Konzentra-

[15]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis math. physic. IV, 6, 44 (1927); Tekn. Fören. i Finland. Förhandl. **1940**, 178.

[16]) Es muß hervorgehoben werden, daß gerade im vorliegenden Fall, d. h. bei Lauratlösungen bei Zimmertemperatur, auch ein anderer Umstand, als der von der Theorie vorausgesetzte, zu dem erwähnten Verlauf der Hydrolysegradkurve beiträgt: Oberhalb 0,05-n sind die Lauratlösungen ja bei Zimmertemperatur an neutraler Seife gesättigt. Die überschüssige Substanz ist, wie schon oben betont wurde, als sog. „Übersättigungskolloid" gelöst. Dieses scheint ohne Einfluß auf die Größe der Hydroxylionenaktivität zu sein.

[17]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis math. physic. IV, 6 (1927).

onen, die kritische Konzentration und die renzkonzentration, geben zwei wichtige Stufen s Assoziationsprozesses an. Es kommen aber, ie wir gesehen haben, bei dem Fortschreiten der Assoziation noch andere charakteristische Konzentrationen vor. Wir geben hier eine Übersicht der mit verschiedenen Methoden festgelegten Lage dieser Konzentrationsgrenzen wieder:

Die Grenzkonzentration.

aus Leitfähigkeitsmessungen bei 17° C[17])	0,006—0,008-n
aus Leitfähigkeitsmessungen bei 20—50° C[18])	0,006—0,007-n
aus dem Verlauf der Oberflächenspannung[17])	0,006—0,008-n
aus der Veränderung der Leitfähigkeit beim Zuführen überschüssiger Laurinsäure[17])	0,006-n
durch konduktometrische Titration[19])	0,006—0,007-n
durch Oberflächenspannungs-Titration[20])	0,005—0,006-n
durch potentiometrische Titration[21])	0,006—0,007-n
aus Trübungsuntersuchungen: Maximum der 1. Trübung[22])	0,0063-n
aus Trübungsuntersuchungen: Obere Grenze der 1. Trübung[22])	0,0068-n
durch mikroskopische und analytische Untersuchung der Lauratlösungen bzw. der abgeschiedenen Hydrolyseprodukte[23])	0,006 —0,0065-n
aus dem Verlauf der Hydrolysegradkurve[24])	0,0058—0,0065-n
aus Jander's und Weitendorf's Diffusionsmessungen[25])	0,005 —0,007-n
Die Grenzkonzentration	0,006-n

Die Zwischenkonzentration.

aus Trübungsmessungen: die Grenze zwischen den beiden Teilen des 2. Trübungsgebiets[22, 24])	0,021—0,022-n
aus dem Verlauf der Hydrolysegradkurve[24])	0,021—0,022-n
aus Leitfähigkeitsmessungen: der Verlauf der $\frac{\delta \varkappa}{\delta c}$-Kurve[18])	0,020—0,023-n
Die Zwischenkonzentration	0,021—0,022-n

Die kritische Konzentration.

aus Leitfähigkeitsmessungen bei 17°[17])	0,026—0,028-n
aus Leitfähigkeitsmessungen bei 20—50° C[18])	0,028-n
aus Kolloidgehaltsbestimmung durch Ultrafiltration[17])	0,026—0,028-n
aus dem Verlauf der Oberflächenspannung[17])	0,026—0,028-n
Durch konduktometrische Titration[19])	0,028—0,030-n
Durch potentiometrische Titration[21])	0,027—0,028-n
aus Trübungsuntersuchungen: obere Grenze des zweiten Teils des 2. Trübungsgebiets[22])	0,027—0,029-n
aus dem Verlauf der Hydrolysegradkurve[17, 24])	0,030-n
aus der Veränderung der Hydroxylionenaktivität beim Fettsäurezusatz[24])	0,027-n
Die kritische Konzentration	0,028-n
Das Gebiet mit schnell abnehmender äquivalenter Leitfähigkeit[17, 18])	0,028—0,07-n
In diesem tritt hervor:	
Diejenige Konzentration, bei welcher die schnelle Zunahme des Hydrolysegrades nachläßt[24])	0,035—0,037-n
Die schnelle Abnahme der äquivalenten Leitfähigkeit ist beendet[17, 18])	0,05 —0,07-n
Die Hydroxylionenaktivität wird konstant; der Hydrolysegrad fängt an abzunehmen[24])	0,05 —0,06-n

[18]) Unveröffentlichte Messungen; vergleiche P. Ekwall, Tekn. Fören. i Finland. Förhandl. **1940**, 178.

[19]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **45**, 291 (1928).

[20]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis math. physic. VII, **11** (1933).

[21]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **84**, 284 (1938).

[22]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **77**, 320 (1936).

[23]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **85**, 16 (1938).

[24]) Aus den in dieser Arbeit mitgeteilten Messungen.

[25]) G. Jander und K. F. Weitendorf, Z. angew. Chem. **47**, 197 (1934).

Nur bis zu der Grenzkonzentration, 0,006-n, hinauf, verhält sich das Natriumlaurat wie ein normaler 1—1-wertiger Elektrolyt. Von hier an treten Abweichungen von diesem einfachen Verhalten auf. Es entstehen zuerst Doppelionen, L_2''. Schon von etwa 0,021-n an tritt aber eine neue Assoziationsstufe auf. Diese scheint im Auftreten von vierfachen Laurationen, L_4'''', zu bestehen. Oberhalb der kritischen Konzentration, 0,028-n, geht die Assoziation dann sehr schnell weiter. Zuerst scheinen etwa sechsfache Ionen, L_6''', zu entstehen und bald danach, spätestens von etwa 0,037-n an, noch hochwertigere Laurationen. Diese Ionen müssen schon kolloider Dimension sein. Bei etwa 0,05-n scheint der Assoziationsprozeß gewissermaßen beendet zu sein.

Aus den Hydrolysemessungen müßte man Auskunft über den Umfang der Assoziation bei verschiedenen Seifenkonzentrationen erhalten können. Die Hydroxylionenaktivität hängt ja in den verschiedenen Hauptgebieten in einfacher Weise von der Aktivität bestimmter Laurationen ab. Wegen des Kohlensäurefehlers sind jedoch die Meßresultate in dieser Richtung nicht ohne weiteres ausnützbar. Wir wollen uns deshalb vorläufig nur auf qualitative Erwägungen und orientierende Überschlagsberechnungen beschränken.

Zwischen der Grenzkonzentration[26]) und 0,021-n hängt die Größe γ/c in einfacher Weise von dem Produkt $x \cdot f_{L_2''} \cdot f_{Na^+}$ ab:

$$\frac{\gamma}{c} = \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot \frac{1}{2} \cdot x \cdot f_{L_2''} \cdot f_{Na^+}. \qquad (3b)$$

Aus Fig. 7 geht hervor, daß dieses Produkt zwischen 0,007-n und 0,0083-n schnell zunimmt.

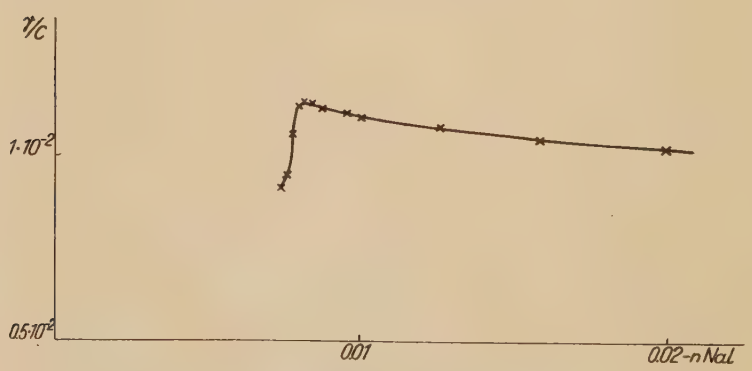


Fig. 7. Die Konzentrationsabhängigkeit der Größe $\gamma/c = K \cdot x \cdot f_{L_2''} \cdot f_{Na^+}$ zwischen 0,0075 n und 0,021 n.

[26]) Sobald saure Seife in abgeschiedener Form aufgetreten ist.

Hier wächst also x schneller als $f_{L_2''} \cdot f_{Na^+}$ ab, nimmt. Von 0,0083-n an nimmt dagegen die Größe γ/c ab. Von hier ab muß also die Abnahme des Produkts $f_{L_2''} \cdot f_{Na^+}$ überwiegen.

Die Annahme liegt nahe, daß die Assoziation zu Doppelionen von etwa 0,0085-n an vollständig ist ($x = 1$). Wenn man unter dieser Voraussetzung mit Hilfe der von Kielland[27]) angegebenen Gleichungen die Größe der Aktivitätskoeffizienten berechnet, erhält man für f_{Na^+} im Gebiet 0,01—0,021-n Werte zwischen 0,89 und 0,84 und für $f_{L_2''}$ Werte zwischen 0,64 und 0,55[28]). Dies würde zu einer $\log \gamma$—$\log c$-Kurve führen, deren Neigung 0,73, also bedeutend kleiner als die experimentell gefundene, 0,85, wäre. Hieraus geht hervor, daß die Assoziation bei 0,01-n noch unter 100 Proz. liegen muß.

Das Massenwirkungsgesetz, auf die Assoziation zu Doppelionen angewendet, ergibt:

$$\frac{a_{L'^2}}{a_{L_2''}} = K_{A_1}. \qquad (9)$$

Wenn die Assoziation zu Doppelionen bei 0,02-n vollständig ($\sim$ 99 Proz.) wäre, müßte die Konstante K_{A_1} von der Größenordnung 10^{-5}-10^{-6} sein. Eine etwa 70proz. Assoziation würde man bei dem Wert $7 \cdot 10^{-3}$ erwarten können. Es ist nun möglich, einen approximativen Wert für die Konstante K_{A_1} auf verschiedenen Wegen (aus den unkorrigierten $a_{OH'}$-Werten) zu berechnen. Wir führen unten die Resultate einiger solcher Berechnungen an.

Aus Gleichung [IV B, 18] und Gleichung (9) sieht man, daß, wenn das Verhältnis γ/f_{Na^+} mit der Konzentration steigt, die Aktivität der einfachen Laurationen auch steigen muß:

$$\gamma = \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1} K_{A_1}} \cdot a_{L'^2} \cdot f_{Na^+}. \qquad (10)$$

Ein Vergleich mit den experimentellen γ-Werten zeigt nun, daß das betreffende Ver-

[27]) J. Kielland, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1675 (1937).

[28]) Über die Größe der Aktivitätskoeffizienten der hochmolekularen Fettsäureionen herrscht Unsicherheit. Nach Mc Bain und M. D. Betz (J. W. Mc Bain und M. D. Betz, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1909, 1935) unterscheiden sich die mittleren Aktivitätskoeffizienten der Seifen in verdünnten Lösungen nicht viel von denen gewöhnlicher 1—1-wertiger Salze. Nach präliminären Messungen von einem von uns treten deutliche Abweichungen in Aktivitätskoeffizienten der Fettsäureionen schon vor der Grenzkonzentration an auf.

ttnis von etwa 7 bei 0,0075-n zu 24 bei 0,021-n
igt. Hieraus geht hervor, daß die Konzentration
einfachen Laurationen zwischen der Grenz-
nzentration und 0,021-n noch verhältnismäßig
l zunimmt. Wenn für die Aktivität dieser Ionen
0,0075-n ihre Aktivität bei der Grenzkonzen-
tion ($a_{L'} \sim 0{,}0055$) gesetzt wird, erhält man
Durchschnitt den Wert $K_{A_1} \sim 6 \cdot 10^{-2}$.

Wenn die Aktivitäten $a_{L'}$ und $a_{L_2''}$ in der
eichung (9) mit Hilfe der Gleichung (3) sub-
tuiert werden, erhält man:

$$K_{A_1} = \frac{K_W}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot \frac{c^3}{a_{OH'}} \cdot f_{Na^+} \cdot f_{L'} + 4 \frac{K_{S_1} P_{S_1}}{K_W} \cdot \frac{a_{OH'}}{c} \cdot \frac{f_{L'}}{f_{L_2''} \cdot f_{Na^+}} - 4\, c \frac{f_{L'^2}}{f_{L_2''}}. \quad (11)$$

Wenn wir annehmen, daß die ersten Kristalle
r sauren Seife bei 0,0075-n auftreten, können
r schließen, daß das Produkt $K_{S_1} \cdot P_{S_1}$ einen
ert zwischen $6 \cdot 10^{-14}$ ($x = 0{,}01$) und $6 \cdot 10^{-12}$
$= 0{,}99$) haben muß. Hieraus erhält man
K_{A_1}-Werte von der Größenordnung 10^{-3}—10^{-1}.

Für den Fall, daß die beiden Trübungsgebiete I
nd II direkt aneinander grenzen, erhält man für
jenige Konzentration (c_G), wo dies geschieht:

$$c_G \approx \sqrt{\frac{K_{A_1} \cdot K_{S_1} \cdot P_{S_1}}{K_F \cdot L_F} \cdot \frac{1}{f_{Na^+} \cdot f_{L'}}}. \quad (12)$$

Diese Gleichung gilt unter der Voraussetzung,
aß die Hydrolyse klein ist, und also $a_{Na^+} = c_G \cdot f_{Na^+}$
esetzt werden kann, und weiter, daß die Assozia-
on hier, dicht oberhalb der Grenzkonzentration,
och so klein ist, daß man ohne einen großen
ehler zu machen $a_L = c_G \cdot f_{L'}$ setzen kann.

Aus (11) und (12) erhält man dann einen Aus-
ruck für K_{A_1}, der außer den experimentell fest-
elegten oder bestimmbaren Größen c_G, $a_{OH'}$ und
er Seifenkonzentration sowie den Aktivitäts-
oeffizienten nur die unbekannten Konstan-
en K_F und L_F enthält. Das Produkt $K_F L_F$ kann
edoch aus dem konstanten Wert des Hydrolyse-
rades dicht unterhalb der Grenzkonzentration
erechnet werden [II, 7].

$$K_F L_F = \frac{K_W}{\gamma} \cdot f_{L'}. \quad (13)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (11), (12) und (13)
ann die Konstante K_{A_1} in vielen Fällen mit
echt großer Genauigkeit berechnet werden.

Alle die gemachten Voraussetzungen gelten
icht für die Natriumlauratlösungen; die beiden
Trübungsgebiete grenzen ja nicht aneinander.
Wenn wir die Gleichung (12) trotzdem anwenden,
o wird dies zu einem zu niedrigen $K_{A_1} \cdot K_{S_1} \cdot P_{S_1}$-
Wert führen.

Aus den oben mitgeteilten Hydrolysemessun-
gen zwischen 0,002-n und 0,0057-n erhält man
den $K_F L_F$-Wert $0{,}77 \cdot 10^{-10} \pm 6$ Proz. Dieser Wert ist wegen des Kohlensäurefehlers zu hoch ausgefallen. Mit demselben bekommt man, wenn $C_G = 0{,}0068$-n gesetzt wird,

$$K_{A_1} \cdot K_{S_1} \cdot P_{S_1} = 3{,}6 \cdot 10^{-15}.$$

Aus den $a_{OH'}$-Werten zwischen 0,01- und 0,02-n erhält man dann $K_{A_1} = 7 \cdot 10^{-3}$ und $K_{S_1} \cdot P_{S_1} = 5 \cdot 10^{-13}$.

Direkt aus der $\log \gamma$ — $\log c$-Kurve haben wir endlich durch ein kombiniertes Rechen- und graphisches Verfahren den Wert $K_{A_1} \sim 10^{-2}$ gewonnen.

Die auf verschiedenen Wegen durchgeführten Überschlagsrechnungen führen also sämtlich zu der Auffassung, daß die Assoziation zu Doppelionen oberhalb der Grenzkonzentration nicht sogleich vollständig wird. Nicht einmal bei der folgenden Konzentrationsgrenze scheint sie noch hundertprozentig zu sein.

Über den Umfang der Assoziation zu L_4''''-Ionen müssen wir uns vorläufig auf folgende Bemerkungen beschränken. Zwischen 0,021-n und der kritischen Konzentration hängt die Größe γ/c^3 in der durch die Gleichung (14) wiedergegebenen Weise von dem Produkt $u \cdot f_{L_4''''} \cdot f_{Na^+}^3$ ab:

$$\frac{\gamma}{c^3} = \frac{K_W}{K_{S_3} P_{S_3}} \cdot \frac{1}{4} \cdot u \cdot f_{L_4''''} \cdot f_{Na^+}^3. \quad (14)$$

Aus den experimentellen Werten kann man entnehmen, daß der Faktor u von 0,0215-n bis 0,0229-n schneller zu- als $f_{L_4''''} \cdot f_{Na^+}^3$ abnimmt, und daß oberhalb 0,0235-n das Gegenteil der Fall ist. Weiter kann man schließen, daß die Assoziation zu vierfachen Ionen bei der letztgenannten Konzentration noch kaum vollständig sein kann.

Über die Assoziation oberhalb der kritischen Konzentration mag in diesem Zusammenhang nur folgendes gesagt werden: Der rapide Abfall der Äquivalentleitfähigkeit zwischen 0,028-n und 0,05-n[29]) zeigt, daß hier eine umfassende Assoziation stattfindet. Die schnelle Zunahme der Hydrolyse im ersten Teil dieses Gebiets zeigt aber, daß diese Assoziation kaum direkt zur Bildung von großen Ionenmizellen führen kann, sondern daß sie noch hier über niedrigere Stufen geht. Wie wir gesehen haben, scheint es sich unter anderem um die Bildung von etwa sechsfachen Laurationen zu handeln.

Neuere Hydrolyseuntersuchungen anderer Forscher.

Im Jahre 1938 wurde von Powney und Jordan[30]) eine Untersuchung über die Hydrolyse

[29]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis math. physic. IV, **6**, 43 (1927); Tekn. Fören. i Finland. Förhandl. **1940**, 178.

[30]) J. Powney und D. O. Jordan, Trans. Faraday Soc. **34**, 363 (1938).

der Seifen veröffentlicht. Die Hydroxylionenaktivität von sieben verschiedenen Seifen innerhalb eines sehr weiten Konzentrationsgebiets bei vier Temperaturen (zwischen 25 und 80° C) war mit der Glaselektrode gemessen worden. Diese Untersuchung gab einen vollständigeren Überblick über den allgemeinen Verlauf des Hydrolysegrades als die älteren.

Der Hydrolysegrad durchläuft ein Minimum und ein Maximum; das Gebiet mit ansteigendem Hydrolysegrad fällt ungefähr mit dem Gebiet zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration zusammen. In dieser Hinsicht wurden also die älteren Messungen bestätigt. Weiter kann man aus dem experimentellen Material ersehen, daß die Hydrolyse oberhalb der Umwandlungspunkte der sauren Seifen mit steigender Temperatur ansteigt. Unterhalb der Umwandlungstemperatur ist die Hydrolyse dagegen in einem Zwischengebiet, und zwar etwa zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration, größer als dicht oberhalb dieserTemperatur. Dies steht mit dem von Ekwall nachgewiesenen Verhalten im Zusammenhang, daß die Hydroxylionenaktivität der Seifenlösungen bei der Umwandlungstemperatur der sauren Seifen sinkt[31]).

Die vom einen von uns kurz zuvor entwickelten Grundprinzipien der neuen Hydrolysetheorie[31]) scheinen Powney und Jordan nicht bekannt gewesen zu sein. Sie gehen von der Auffassung aus, daß die Hydrolyse immer primär zur Bildung von Fettsäure führt, woraus dann durch sekundäre Reaktionen die sauren Seifen entstehen. Leider ist es nicht möglich, ihr nur graphisch wiedergegebenes experimentelles Material nun hinterher zu einer Prüfung der neuen Theorie auszunützen.

Etwas später veröffentlichte J. Stauff[32]) eine Untersuchung über die Hydroxylionenaktivität der Natriumlaurat-, -myristat-, -palmitat- und -stearatlösungen. Die Messungen waren bei 60° C mit Hilfe der Wasserstoffelektrode ausgeführt worden. Sie zeigen sehr schön, daß die Hydroxylionenaktivität bei höheren Konzentrationen konstant ist. Sowohl die Grenz- wie die kritische Konzentration treten deutlich hervor.

Die Grundlagen der neuen Hydrolysetheorie waren Stauff bekannt. Er entwickelte Gleichungen für die Hydroxylionenaktivität in den Gebieten, wo einfache und Doppelionen vorherrschen, und an der Hand seines experimentellen Materials unterzog er dann diese Teile der Theorie einer Prüfung. Nach Stauff wurde hierdurch die Richtigkeit der Annahme, daß Doppelionen oberhalb der Grenzkonzentration hydrolysieren, bestätigt. Er fand nämlich, daß die $a_{OH'}$—c-Kurve in logarithmischer Darstellung oberhalb der Grenzkonzentration eine Gerade mit der Neigung ~ 2 bildet. Diese Neigung ist ja zu erwarten, wenn die saure Seife 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure hier in abgeschiedener Form auftritt und durch die Hydrolyse von Doppelionen entstanden ist.

Nun muß aber daran erinnert werden, daß nach den bisherigen Beobachtungen die erwähnte saure Seife in den Laurat-, Myristat- und Palmitatlösungen bei 60° C nicht in kristallisierter Form vorkommt und nicht vorkommen kann. Sie wandelt sich nämlich bei der Umwandlungstemperatur (Laurat: 31—33°, Myristat: 42—46°, Palmitat: 53—55° C) in kristallinisch-flüssige saure Seife um. Diese muß es also gewesen sein, welche in den von Stauff untersuchten Lösungen zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration in abgeschiedener Form vorgekommen ist. Nach den im hiesigen Institut gemachten Erfahrungen[33]) hat aber die kristallinisch-flüssige saure Seife die Zusammensetzung 2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure · x Mol Aqua. Stauff führt einige Analysenwerte der abgeschiedenen Hydrolyseprodukte an, welche auf eine Zusammensetzung zwischen der von 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure und der von 2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure hinweisen[34]). Leider geht aus Stauff's Arbeit nicht hervor, ob die Temperatur während der Filtration konstant bei 60° C gehalten worden war, so daß eine Rückumwandlung in die kristallisierte saure Seife nicht eintreten konnte[35]). Es geht auch nicht hervor, ob die abfiltrierte Substanz vor der Analyse tatsächlich zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war; die kristallinisch-flüssige saure Seife gibt nämlich in abfiltriertem Zustand recht langsam ihr Wasser beim Trocknen ab. Stauff's Auffassung, daß in den betreffenden Konzentrationsgebieten bei 60° C die saure Seife 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure vorgekommen sei, kann deshalb nicht als genügend begründet angesehen werden.

Bei 60° C liegt dicht oberhalb der Grenzkonzentration in den Laurat-, Myristat- und Palmitatlösungen ein klares Gebiet, wo die Hydrolyse zur Bildung von LHL'-, MyHMy'- bzw. PlHPl'-Ionen führt. Erst bei etwas höherer Konzentra-

[31]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **80**, 77 (1937).

[32]) J. Stauff, Z. physik. Chem. Abt. A **183**, 76 (1938).

[33]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **80**, 77 (1937). Unveröffentlichte Analysen.

[34]) Stauff gibt irrtümlicherweise mehrere Zehntel zu hohe theoretische Na-Werte an.

[35]) Vergleiche: P. Ekwall, Kolloid-Z. **80**, 97 (1937).

von tritt die von der abgeschiedenen kristallinisch-flüssigen sauren Seife hervorgerufene Trübung auf. Die $a_{OH'}$—c-Kurve zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration muß also in zwei Abschnitte mit verschiedener Neigung zerfallen. Hiervon ist aber nichts in Stauff's Kurven zu sehen. Es sind auch so wenige Messungen innerhalb der betreffenden Gebiete gemacht worden (für die Lauratlösungen insgesamt nur vier, für die beiden übrigen sechs bzw. sieben), daß eine Richtungsänderung der Kurve vielleicht übersehen wurde. Die Neigung der von Stauff ausgezogenen log $a_{OH'}$ — log c-Kurven scheint etwas größer als 2 zu sein. Ob diese Neigung für dasjenige Gebiet, in dem die kristallinisch-flüssige saure Seife in abgeschiedener Form vorkommt, charakteristisch ist, bleibt unter diesen Umständen unsicher.

Obwohl Stauff die Möglichkeit der Hydrolyse auch der kolloiden Fettsäureionen zugibt, ist er doch der Meinung, daß die Hydroxylionenaktivität der Seifenlösungen ausschließlich eine Funktion der Aktivität der einfachen und der zweifachen Fettsäureionen ist. Auch oberhalb der kritischen Konzentration würde man nur mit der Hydrolyse der letztgenannten Ionen zu rechnen haben. In dieser Hinsicht unterscheidet sich also seine Auffassung von der der neuen Hydrolysetheorie. Daß in dem betreffenden Gebiet höhere saure Seifen als 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure entstehen, ist nun aber unzweideutig erwiesen worden. Diese Tatsache, im Zusammenhang mit dem von uns nachgewiesenen schnellen Zuwachs der Hydrolyse oberhalb der kritischen Konzentration, spricht nach unserer Meinung für die Richtigkeit der Theorie. Um volle Klarheit über diese Frage zu gewinnen, sind weitere experimentelle Untersuchungen sowohl unter- wie oberhalb der Umwandlungstemperatur der sauren Seifen erwünscht.

Vergleich mit den Ergebnissen von Diffusionsmessungen.

Mc Bain und Liu sowie Laing Mc Bain, welche die Diffusion des Kaliumlaurats bzw. des Natriumoleats untersuchten[36]), fanden, daß der Diffusionskoeffizient in verdünnten Lösungen mit steigender Konzentration schnell abnimmt, um dann verhältnismäßig konstant zu werden. Für das Laurat stimmt das Gebiet mit abnehmendem Diffusionskoeffizienten mit dem um die kritische Konzentration überein. Die Messungen wurden nicht unterhalb 0,025-n ausgedehnt.

[36]) J. W. Mc Bain und T. H. Liu, J. Amer. chem. Soc. **53**, 59 (1931); M. E. Laing Mc Bain, J. Amer. chem. Soc. **55**, 545 (1933).

Jander und Weitendorf[37]) fanden bekanntlich, daß der Diffusionskoeffizient des Natriumkaprinats und -laurats schon bei verhältnismäßig niedriger Konzentration innerhalb eines engen Bereichs um etwa ein Drittel ihres Wertes bei den größten Verdünnungen abnimmt. Die Lage dieses Bereichs stimmt mit derjenigen der Grenzkonzentration überein [0,021-n beim Kaprinat[38]), 0,006-n beim Laurat]. Der Diffusionskoeffizient des Kaprinats bleibt dann innerhalb eines Zwischengebiets ziemlich konstant, um später, und zwar in der Gegend um die kritische Konzentration, wieder stark abzunehmen[38]). Aus ihren Messungen zogen die genannten Verfasser den Schluß, daß in den verdünntesten Lösungen nur einfache Fettsäureionen und in dem Zwischengebiet fast nur Doppelionen vorhanden sind. Oberhalb der kritischen Konzentration scheint die Assoziation zu sehr großen Ionen zu führen.

Die erwähnten Diffusionsuntersuchungen wurden mit Seifenlösungen ausgeführt, welche mehr oder weniger Fremdelektrolyt enthielten (NaOH, NaCl). Besonders bei Jander's und Weitendorf's Messungen war der Elektrolytgehalt groß: 0,1—2,0-n. Nun wird natürlich der Assoziationszustand der Seifensubstanz hiervon beeinflußt, und zwar wird er, wie aus der Gleichung (9) hervorgeht, in Richtung zunehmender Assoziation getrieben.

$$K_{A_1} = \frac{a_{L'^2}}{a_{L_2''}} = \frac{[L']^2 \cdot f_{L'^2}}{[L_2''] \cdot f_{L_2''}}. \qquad (9)$$

In diesem Umstand ist voraussichtlich die Erklärung dafür zu finden, daß Jander's und Weitendorf's Messungen auf eine vollständige Assoziation zu Doppelionen zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration, im Gegensatz zu unseren oben angeführten Hydrolysemessungen hindeuten. Diese waren ja an reinen Lauratlösungen ausgeführt worden und führten, wie wir oben sahen, zu der Auffassung, daß die betreffende Assoziation nicht vollständig ist.

Mit Seifenlösungen, welche von fremden Elektrolyten frei waren, arbeiteten auch Lamm und Högberg[39]) bei ihrer vor kurzem veröffentlichten Untersuchung über die freie Diffusion der Seifen. Sie untersuchten Laurat-, Kaprinat- und Kaprylatlösungen. Lamm[40]) hat auch die Dialyse des Laurats untersucht.

[37]) G. Jander und K. F. Weitendorf, Z. angew. Chem. **47**, 197 (1934).

[38]) Nach unveröffentlichten Messungen von Ekwall liegt die Grenzkonzentration des Kaprinats bei 0,021-n und die kritische Konzentration bei 0,097-n. Vergleiche Tekn. Fören. i Finland Förhandl. **1940**, 178.

[39]) O. Lamm und H. Högberg, Kolloid-Z. **91**, 10 (1940).

[40]) O. Lamm, Kolloid-Z. **91**, 275 (1940).

Der Vergleich der Resultate dieser Messungen bezüglich der Lauratlösungen mit den in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnissen bietet viel von Interesse. Die charakteristischen Konzentrationen treten auch in Lamms Meßresultaten mehr oder weniger deutlich hervor. Bei großer Verdünnung (0,005-n) verläuft die Diffusion normal; nichts deutet darauf hin, daß verschiedene Komponenten hier unabhängig voneinander diffundieren würden. Von dem hohen Wert dieses Gebiets fällt die Diffusionskonstante dann innerhalb eines mittleren Konzentrationsbereichs allmählich ab. In diesem Bereich ist der Diffusionsprozeß anomal. Anfangs ist der Abfall langsam, wird aber sukzessive schneller; bei 0,022-n scheint der Diffusionskoeffizient nur noch um etwa 15 Proz. und bei der kritischen Konzentration um etwa ein Drittel kleiner geworden zu sein. Von hier ab bis zu etwa 0,035-n tritt aber ein sehr rapider Abfall ein. Dann wird die Abnahme wieder langsamer und scheint bei etwa 0,05-n beendet zu sein. Bei diesen hohen Konzentrationen, wo die Diffusion $3^1/_2$mal so langsam wie in den größten Verdünnungen verläuft, ist sie wieder normal. — Die Konzentrationsgrenze bei 0,021—0,022-n tritt bei der Dialyse als die niedrigste Konzentration hervor, bei dem eine ausgeprägte Abweichung von dem Verhalten auftritt, welches für normale Elektrolyte (z. B. Kaliumazetat) charakteristisch ist. Mit steigender Konzentration wird diese Abweichung dann größer.

Es scheint uns, daß diese Beobachtungen mit unseren aus den Hydrolysemessungen gezogenen Schlüssen über das stufenweise Fortschreiten und den Umfang der Assoziation im Einklang stehen: Die bei der Grenzkonzentration anfangende Assoziation ist von verhältnismäßig kleinem Umfang. Sie schreitet allmählich fort, bis bei 0,021—0,022-n eine neue Assoziationsstufe auftritt. Die Assoziation geht zwar nun in schnellerem Tempo weiter, hat aber bei der kritischen Konzentration noch nicht 100 Proz. erreicht. Erst von hier an fängt die Assoziation, sowohl hinsichtlich ihres Umfangs, wie hinsichtlich der Größe der gebildeten Aggregate, schnell zu wachsen an. Wenigstens bis zu 0,035—0,037-n scheinen aber noch Aggregate vorzukommen, welche wesentlich kleiner als die von Hartley[41]) angenommenen großen Mizellionen sind. Bei etwa 0,05-n ist der Assoziationsprozeß zum Stillstand gekommen.

[41]) G. S. Hartley, Aqueous solutions of paraffin-chain salts (Paris 1936).

Zusammenfassung.

1. Die Hydroxylionenaktivität der Natriumlauratlösungen bei 20° C wurde zwischen 0,001 n und 0,18-n gemessen. Die Messungen wurden mit Hilfe der Glaselektrode ausgeführt, und zwar mit einer Vorrichtung, welche die Überführung der Lösung in das Elektrodengefäß gestattete, ohne daß dieselbe mit der Außenluft in Berührung kam.

2. Die Hydrolysegradkurve des Laurats zerfällt in mehrere Abschnitte mit je seinem Hydrolysegleichgewicht. Mit Hilfe von älteren und neuen Kenntnissen über die Natur und Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte und auf Grund des Verlaufs der Hydrolysegradkurve wird die Art dieser Gleichgewichte innerhalb jedes Abschnitts diskutiert. Hierbei werden die Voraussagungen der neuen Hydrolysetheorie mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

3. Unterhalb der Grenzkonzentration führt die Hydrolyse zur Bildung freier Laurinsäure. In den größten Verdünnungen, wo die Lösung an dieser noch nicht gesättigt ist, nimmt der Hydrolysegrad in normaler Weise mit steigender Konzentration ab. Sobald Laurinsäure in abgeschiedener Form auftritt, wird aber der Hydrolysegrad konstant.

Dicht oberhalb der Grenzkonzentration (0,006-n) sinkt der Hydrolysegrad ein wenig, während die abgeschiedene Laurinsäure verschwindet. Bevor saure Seife in abgeschiedener Form auftritt, folgt ein enger Bereich mit klaren Lösungen, wo die Hydrolyse hauptsächlich zur Bildung von LHL'-Ionen führt.

Sobald die Kristalle der sauren Seife 1 NaL · 1 HL auftreten ($\sim$ 0,0075-n) fängt der Hydrolysegrad an zu steigen. Im logarithmischen Koordinatensystem hat die experimentelle Hydrolysegradkurve die Neigung $\sim$ 0,85. Dies stimmt mit dem nach der neuen Hydrolysetheorie zu erwartenden gut, nicht aber mit der Forderung der älteren Auffassung überein. Hier hydrolysieren also zweifache Laurationen unter Bildung der erwähnten sauren Seife.

Von 0,021—0,022-n an wird die Hydrolysegradkurve steiler. Ihre Neigung ist in logarithmischer Darstellung $\sim$ 2,6. Dasjenige neue Hydrolysegleichgewicht, welches hier vorherrscht, scheint in der Hydrolyse von vierfachen Fettsäureionen, unter Bildung einer sauren Seife 3 NaL · 1 HL, zu bestehen. Doch kann die Natur dieses Gleichgewichtes noch nicht als endgültig beantwortet angesehen werden.

Von 0,03-n an (etwas oberhalb der kritischen Konzentration) steigt der Hydrolysegrad noch

neller als vorher. Dies führt zu der Auffassung, ß hier hauptsächlich mehrwertige Laurationen ttlerer Größe (z. B. L_6'''-Ionen) hydrolysieren.

Von etwa 0,035—0,037-n an fängt die Zuhme des Hydrolysegrads an langsamer zu erden. Dies steht mit den Voraussagungen der uen Hydrolysetheorie in Einklang. Von 0,05 s 0,06-n an wird die Hydroxylionenaktivität nstant, und der Hydrolysegrad fängt folglich abzunehmen.

4. Durch die weitgehende Bestätigung der uen Hydrolysetheorie wird die Richtigkeit rer Grundannahme, d. h. die Annahme einer ufenweisen Assoziation, erwiesen. Die für die auratlösungen charakteristischen Konzentraonsgrenzen, von denen die Grenz- und die itische Konzentration schon 1927 entdeckt orden waren, zeigen das Auftreten neuer Assoationsstufen an. Es wird eine Übersicht über e Lage dieser charakteristischen Konzentraonen, wie sie mit verschiedenen Methoden beimmt worden ist, gegeben.

5. Die Hydrolysetheorie ermöglicht die Bechnung des Umfangs der Assoziation bei verhiedenen Konzentrationen aus der Hydroxylnenaktivität. Eine Bedingung hierfür ist aber, aß eine Korrektur für die Wirkung der Kohlenäure des Lösungswassers eingeführt werden kann. Vorläufig sind nur Überschlagsrechnungen, von den unkorrigierten Hydrolysewerten ausgehend, durchgeführt worden. Diese führen zu der Auffassung, daß die Assoziation zu Doppelionen zwischen 0,006-n und 0,021-n weit von 100 Proz. entfernt ist und daß die Assoziation zu vierfachen Ionen noch bei der kritischen Konzentration kaum vollständig sein kann.

6. Bezüglich der Konstitution der Lauratlösungen hat die Untersuchung der Hydrolyse also zu folgendem Resultat geführt: Nur unterhalb der Grenzkonzentration (0,006-n) verhält sich das Natriumlaurat als ein normaler 1—1-wertiger Elektrolyt. Von dieser Konzentration an macht sich eine Assoziation zu Doppelionen bemerkbar. Ihr Umfang ist verhältnismäßig klein, nimmt aber allmählich zu. Bei 0,021 bis 0,022-n tritt eine neue Assoziationsstufe, die wahrscheinlich aus vierwertigen Laurationen besteht, auf. Auch diese Assoziation ist nicht vollständig. Von der kritischen Konzentration, 0,028-n, an geht die Assoziation schnell weiter, führt aber nicht direkt, wenigstens nicht ausschließlich, zur Bildung sehr großer Mizellionen, sondern scheint noch hier über kleinere Zwischenstufen (z. B. sechsfache Fettsäureionen) zu gehen. Von 0,035—0,037-n an scheinen jedoch die großen Ionen überhand zu nehmen, und bei etwa 0,05-n ist der Assoziationsprozeß schon beendet.

Aus dem Institut für Chemische Technologie, Chalmers Tekniska Högskola Göteborg (Schweden).

Untersuchungen über die Photoaktivität fester Stoffe, IX.[1])

Von J. Arvid Hedvall, G. Borgström und Günther Cohn (Göteborg, Schweden).

(Eingegangen am 29. Oktober 1940)

Bei der Untersuchung der Photoaktivität er Kristalle gilt es vor allem, folgenden Möglichkeiten nachzugehen. Die Lichtabsorption besteht rimär stets in einer Änderung im Elektronenustand, über die man nur in Einzelfällen näher nterrichtet ist[2]). Wenn durch die Folgeprozesse nach der Lichtabsorption nicht der ursprüngliche Zustand im Gitter wieder hergestellt wird (die aufgenommene Energie geht dabei entweder ganz in die Wärmebewegung oder teilweise in Photolumineszenz bzw. -Strom über), dann können folgende Effekte auftreten:

1. Es wird eine bleibende chemische Veränderung im Kristall selbst hervorgerufen. Die bekannte Lichtempfindlichkeit fester Stoffe liefert zahlreiche Beispiele hierfür.

2. Die absorbierte Energie wird zu chemischen

[1]) Vorangehende Mitteilungen: I. J. A. Hedvall nd I. Afzelius, Svensk kem. Tidskr. **47**, 156 (1935). — II. J. A. Hedvall und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 383 (1936). — III. S. E. Sterzel nd I. Afzelius, Svensk kem. Tidskr. **49**, 281 (1937). — IV. G. Cohn und J. A. Hedvall, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 113 (1938). — V. J. A. Hedvall und G. Cohn, Nature **143**, 330 (1939). — VI. G. Cohn und J. A. Hedvall, Svensk kem. Tidskr. **51**, 163 (1939). — VII. J. A. Hedvall, P. Wallgren und S. Månsson, Svensk kem. Tidskr. **52**, 98 (1940). — VIII. J. A. Hedvall und Mitarbeiter, Trans. Faraday Soc. Juni 1940).

[2]) Vgl. z. B. die Untersuchungen der Pohl'schen Schule über Alkalihalogenide, dargestellt von W. Pohl, Phyik. Z. **39**, 36 (1938) und J. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen (Leipzig 1937), S. 181 ff., sowie die theoretische Behandlung von F. Mott, Proc. Roy. Soc. Abt. A **167**, 384 (1938) und die Diskussion in Trans. Faraday Soc. **34**, 883 ff. (1938).

Prozessen in am Kristall adsorbierten Molekülen verwendet. Qualitative Beispiele sind die Ausbleichungen adsorbierter organischer Farbstoffe[3]). Allerdings besteht bisher keine völlige Klarheit darüber, ob nicht auch ein an sich lichtbeständiger Farbstoff oder ein anderes adsorbiertes Molekül selbst zufolge Adsorption lichtempfindlich wird[4]). In einigen Fällen ist aber eine Überträgerwirkung des Kristalls auf Grund der Unterschiede der Absorptionsspektren von Kristall und Substrat oder auf Grund der Wellenlängenabhängigkeit der Effekte in hohem Maße wahrscheinlich. Dies gilt vor allem für folgende Reaktionen: Die durch Zinkoxyd sensibilisierte Wasserstoffperoxydbildung[5]), die durch verschiedene feste Stoffe, insbesondere durch TiO_2 sensibilisierte Überführung von Proteinen und Aminosäuren zu Ammoniumsalzen und von Ammoniumsalzen zu Nitrit und Nitrat[6]), die Ausbleichung des Farbstoffs Diaminreinblau an TiO_2[7]), die Nitritbildung aus NH_3 in wässeriger Lösung durch Überträgerwirkung von SnO_2[8]) und TiO_2[9]), die NH_3-Bildung aus Aminosäuren mit Huminsäure[10]) als Photokatalysator. Von besonderem Interesse ist, daß Baly[11]) aus an Nickeloxyd adsorbierter Kohlensäure durch Bestrahlung mit weißem Licht polymerisationsfähigen Formaldehyd und vielleicht die Muttersubstanz der Stärke erzeugen konnte, sofern das NiO in geeigneter Weise hergestellt worden war. Auch die nähere Erforschung dieser „Photoassimilation in vitro" steht noch aus, ebenso wie die Beantwortung der Frage, ob es sich dabei um einen Überträgereffekt oder um eine direkte photochemische Wechselwirkung nach dem Schema von Baly handelt:

$$NiO \cdot CO_2 \cdot H_2O + h\nu_1 \rightarrow Ni_2O_3 \cdot HCOH$$
$$Ni_2O_3 \cdot HCOH + h\nu_2 \rightarrow NiO + HCOH + O_2$$
$$nHCOH \rightarrow (HCOH)n$$

3. Der Energiezustand der Oberfläche wird geändert und damit auch die Geschwindigkeit oder die Gleichgewichtslage von Prozessen, die von der Oberflächenaktivität abhängig sind (Sorption, Katalyse). Der Unterschied zum vorhergehenden Fall ist der, daß von der aufgenommenen Energie nicht diskrete Anteile auf an der Oberfläche befindliche Moleküle übertragen werden. Die Lichtabsorption bewirkt vielmehr die Ausbildung von derartigen Zwangszuständen, auf die das Gitter mit einer Änderung des gesamten Energiezustands, d. h. auch des der Oberfläche, reagiert[12]), solange die Bestrahlung anhält.

Wir beschäftigen uns in der vorliegenden Mitteilung mit dieser letzteren Möglichkeit. In den Veröffentlichungen V und VI ist beschrieben worden, daß sie experimentell von der 2. Möglichkeit unterschieden werden kann, nämlich dann, wenn Prozesse, die im Dunkeln an der Oberfläche verlaufen, durch die Lichtabsorption des Kristalls gehemmt werden. Im umgekehrten Fall, bei Verstärkung oder gar beim Hervorrufen von Prozessen durch die Bestrahlung kann wohl überhaupt nur mit Schwierigkeit entschieden werden, welche Möglichkeit vorliegt. Allerdings wird häufig, besonders bei Reaktionsanregung, eine Energieübertragung wahrscheinlich sein.

Wie die oben aufgeführten Effekte erkennen lassen, ist beim Kristall eine weitreichende räumliche Trennung von Absorptions- und Reaktionsort möglich. Außerdem braucht das absorbierende Zentrum des Kristalls chemisch nicht mit dem reagierenden oder photoaktiven Bestandteil identisch zu sein. In den meisten Fällen ist sogar die Gegenwart von kleinen Mengen von Fremdstoffen oder zum mindestens von Gitterstörungen notwendig, damit ein lichtempfindliches System zustande kommt[13]). Für

[3]) Insbesondere untersucht von E. Baur und Mitarbeitern, z. B. K. Gloor, Helv. chim. Acta **20**, 853 (1937).

[4]) Das Auftreten von Lichtempfindlichkeit ist auch deswegen möglich, weil das Absorptionsspektrum eines Stoffes durch Adsorption geändert werden muß, da die Adsorptionswärme des angeregten Zustandes von der des unangeregten Zustandes verschieden ist. [J. de Boer, Z. physik. Chem. B **18**, 49 (1932)]. Und zwar tritt Rotverschiebung ein, wenn das angeregte Molekül eine größere Adsorptionsenergie besitzt, und Violettverschiebung im umgekehrten Fall.

[5]) E. Baur und C. Neuweiler, Helv. chim. Acta **10**, 901 (1927).

[6]) N. R. Dhar, Nat. Ac. Sci. India (Anniversary meeting) 1937, 15. Januar.

[7]) C. F. Goodeve und J. A. Kitchener, Trans. Faraday Soc. **34**, 570 (1938), Nur in dieser Untersuchung sind die Absorptionsverhältnisse des reagierenden Systems und die Quantenausbeuten genau ermittelt worden.

[8]) Ch. T. Varadanam und G. G. Rao, Chem. Zbl. **1939**, I, 2548.

[9]) G. G. Rao, Z. physik. Chem. Abt. A **184**, 377 (1939). Das von Rao aufgestellte Reaktionsschema, das eine intermediäre Reduktion des TiO_2 voraussetzt, halten wir für nicht zutreffend.

[10]) G. G. Rao und T. S. Narayana, Chem. Zbl. **1939**, I, 2716.

[11]) E. C. C. Baly, Nature **140**, 930 (1937).

[12]) A. v. Hippel, Z. Physik **101**, 680 (1936).

[13]) Bei AgBr ist die Gegenwart fremder Moleküle erforderlich, die entweder als Mischkristalle eingebaut oder an inneren Oberflächen adsorbiert sind (R. W. Pohl, Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. [3] Heft **18**, 71 (1937). Die Verhältnisse sind aber bei diesen für die Photographie bedeutsamen Systemen besonders verwickelt, so daß zur Auf-

Die photochemische Zersetzung von ZnS[14]), CdJ_2[15]), Sb_2O_3[16]) ist z. B. die Anwesenheit von Spuren von H_2O, für die von TiO_2[17]) die von Eisenoxydspuren erforderlich. Zuweilen muß die Fremdsubstanz ganz spezifisch gebunden sein[15, 16]). Da die Photoaktivität eine strukturempfindliche Kristalleigenschaft ist oder sogar von der Anwesenheit zufälliger Verunreinigungen bedingt sein kann, sind die Verhältnisse kompliziert, und es ist notwendig, die jeweils untersuchte Substanz näher zu kennzeichnen und die Absorptionsverhältnisse am System selbst festzustellen.

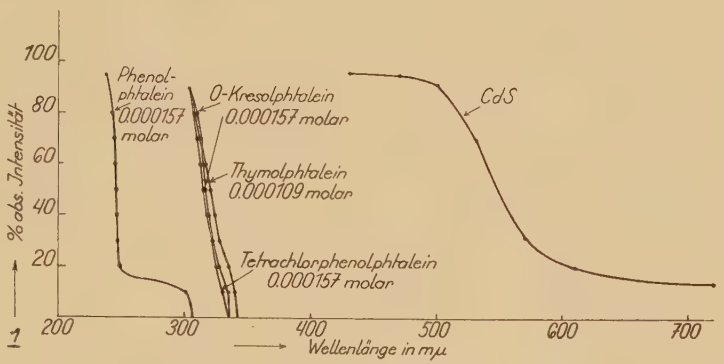


Fig. 1. Absorptionskurven der benutzten Lösungen und von Kadmiumsulfid.

Der Nachweis für die durch Bestrahlung bewirkte Änderung des Oberflächenkraftfeldes ergab sich bei der Adsorption des Phenolphthaleins an Kadmiumsulfid, welche durch Belichtung weitgehend unterbunden wird. An 200 mg des benutzten Präparates wurden im Dunkeln nach 45 Minuten im Gleichgewicht[18]) aus einer Lösung von 1 mg Phenolphthalein in 20 ccm etwa 10 Proz. adsorbiert, bei Bestrahlung betrug diese Menge ca. 1 Proz. Wurde das CdS nach der Belichtung weiter mit der Phenolphthaleinlösung im Dunkeln behandelt, so stieg die adsorbierte Menge wieder innerhalb einer Stunde auf 7 Proz. Umgekehrt gab im Dunkeln bereits mit Phenolphthalein belegtes CdS nach 2stündiger Bestrahlung wieder Phenolphthalein ab, so daß die adsorbierte Menge nur noch 3,5 Proz. betrug.

Diese Resultate sprechen dafür, daß durch Belichtung der Oberflächenzustand des CdS verändert wurde. Die Absorptionsgebiete von CdS und Phenolphthalein in der benutzten alkoholischen Lösung liegen weit auseinander (Fig. 1), und es wurde mit weißem Licht gearbeitet, dessen kürzeste Wellenlänge bei 370 mμ lag, so daß Phenolphthalein in Lösung nicht erregt werden konnte. Es ist allerdings noch die Möglichkeit zu erörtern, daß Phenolphthalein im adsorbierten Zustand durch Lichtabsorption so verändert wird, daß die Abnahme der im Gleichgewicht adsorbierten Menge zustande kommt. Für eine Lichtabsorption wäre eine Verschiebung der Phenolphthaleinabsorption nach längeren Wellen erforderlich, die bei Adsorption an CdS nicht festgestellt werden kann, da die etwaige Anfärbung des Phenolphthaleins der Eigenfarbe des CdS zu sehr ähneln würde. De Boer[19]) hat jedoch eine Rotverschiebung bei der Adsorption von Phenolphthalein an CaF_2 und BaF_2 beobachtet, und überhaupt scheint bei den Phthaleinen Rotverschiebung durch Adsorption einzutreten. De Boer fand sie bei der Adsorption von Thymolphthalein, Weitz, Schmidt und Singer[20]) bei der Adsorption von Tetramethyldiamido-diphenylphthalein und der laktoiden Form des „freien" Rhodamin B und von Sulfophthaleinen an verschiedenen Adsorbentien, wobei die in Lösung farblosen Substrate gefärbt werden. Rotverschiebung erscheint daher auch im vorliegenden Fall wahrscheinlich. Sie würde eine größere Adsorptionsenergie des angeregten Moleküls bedeuten[21]). Die adsorbierte Menge wird bekanntlich näherungsweise durch die Gleichung[22])

$$\frac{a}{n} = V \cdot e^{\frac{\varphi}{RT}}$$

beschrieben, in der a die adsorbierte Menge pro 1 g Adsorbens, n die Zahl der vorhandenen

klärung der wesentlichen Vorgänge die Untersuchung definierterer Fälle vorteilhafter ist.

[14]) N. T. Gordon, F. Seitz und F. Quinlan, J. chem. Physics **7**, 4 (1939).

[15]) J. A. Hedvall und Mitarbeiter, Veröffentlichg VII und VIII.

[16]) G. Cohn und C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. **36**, 433 (1940).

[17]) W. O. Williamson, Nature **143**, 278 (1939).

[18]) Ein vollständiges Gleichgewicht konnte nicht erreicht werden; das CdS mußte bei den Messungen zur Erzielung einer homogenen Belichtung geschüttelt werden. Dadurch wurden die Körner etwas zerrieben und neue Oberflächen bloßgelegt.

[19]) J. H. de Boer, Z. physik. Chem. Abt. B **18** 49 (1932).

[20]) E. Weitz, Fr. Schmidt und J. Singer, Z. Elektrochem. **46**, 222 (1940).

[21]) Vgl. Fußnote 4 auf S. 58.

[22]) Vgl. E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928).

Sorptivmoleküle, V das Adsorptionsphasenvolumen und φ die Adsorptionsenergie bedeuten. Nimmt die Adsorptionsenergie eines Moleküls aus irgendeinem Grund zu, so führt dies unter sonst gleich bleibenden Verhältnissen zu einer Erhöhung der adsorbierten Menge. Wenn Phenolphthalein, das einmal vom CdS adsorbiert worden ist, Licht absorbiert, dann sollte es folglich stärker an der Oberfläche haften, aber nicht losgelassen werden, und falls dadurch die Adsorptionskräfte der Oberfläche wieder für eine weitere Adsorption zur Verfügung stehen würden, wäre eine Steigerung der adsorbierten Menge, aber nicht die beobachtete Abnahme zu erwarten[23]). Es ist daher in hohem Grade wahrscheinlich, daß der gefundene Effekt allein durch das CdS verursacht worden ist.

Bei der Weiterführung dieser Untersuchungen, über die im folgenden berichtet wird, wurden zunächst folgende Punkte behandelt:

1. Die Abhängigkeit des Effektes von der Konstitution des Phthaleins,
2. Die Bedingungen für den photoaktiven Zustand des CdS,
3. Die Möglichkeit, aus dem Belichtungs-Adsorptionseffekt Aufschluß über diejenigen Gruppen im Farbstoffmolekül zu erhalten, welche an der Oberfläche haften und damit die Adsorption vermitteln.

Der letztere Punkt bedarf einer Erläuterung. Aus vielen experimentellen Befunden geht hervor[24]), daß eine Oberfläche nicht gleichförmig sorptionsaktiv ist, sondern daß die vorhandenen sorbierenden Zentren sich je nach der Natur des angebotenen Substrats in verschiedenem Ausmaß an der Adsorption beteiligen. Die im Gleichgewicht adsorbierte Anzahl Moleküle ist infolgedessen nicht unabhängig von ihrer Art und daher keine bloße Funktion der Oberflächengröße. Die Orientierung eines Moleküls zur Oberfläche kann nicht immer allein dadurch festgestellt werden, daß beispielsweise in ein bestimmtes organisches Molekül eine Reihe von Substituenten ohne Änderung des Molekülskeletts eingeführt und die jeweilige Auswirkung auf das Adsorptionsgleichgewicht gemessen wird. Denn man kann häufig nicht entscheiden, ob eine neu eingeführte Gruppe die Adsorbierbarkeit deswegen ändert, weil sie ebenfalls mit an der Oberfläche haftet oder weil sie einen Einfluß auf den bisher adsorptionsvermittelnden Bestandteil ausübt. Für eine Entscheidung ist dann die Heranziehung anderer Beobachtungen erforderlich. Sheppard, Lambert und Walker[25]) finden z. B. bei isomeren Zyaninfarbstoffen, daß die Adsorptionsdichten an AgBr zwar annähernd gleich waren, daß aber die Adsorptionsgeschwindigkeiten und die Adsorptionsspektren im adsorbierten Zustand Unterschiede aufweisen und daß nur ein Isomerentyp fähig war, als Sensibilisator zu wirken. Zur Erklärung wird angenommen, daß nur bei den sensibilisierend wirkenden Farbstoffen eine Einstellung der Chinolinkerne in der gleichen Ebene zustande kommen kann.

Wir halten es für möglich, daß auch aus dem Belichtungs-Adsorptionseffekt entsprechende Folgerungen gezogen werden können.

Meßverfahren.

Die Ausführung der Messungen ist in Mitteilung VI beschrieben worden, so daß hier nur das Prinzipielle angegeben wird. Weißes, mit schwefelsaurer Eisen(2)ammonsulfatlösung gefiltertes Licht wird von unten her auf ein dosenförmiges Adsorptionsgefäß gerichtet. Das Adsorptionsgefäß besteht aus gewöhnlichem Glas und ist zur besseren Strahlungsausnutzung bis auf den Boden versilbert. Für den entsprechenden Dunkelversuch ist ein gleichartiges, gegen Belichtung vollständig abgeschirmtes Gefäß vorgesehen. Es wurde immer gleichzeitig ein Dunkel- und ein Bestrahlungsversuch ausgeführt. Beide Gefäße befanden sich in einem Thermostaten bei 27,5° C. Zur Erzielung einer einheitlichen Belichtung des pulverförmigen Adsorbens wurden die Gefäße intensiv geschüttelt. Die Konstanz der eingestrahlten Intensität wurde mit einer Thermosäule kontrolliert. Nach Beendigung der Adsorption wurden von Schott und Gen. (Jena) speziell hergestellte Filtrierstäbe hoher Sauggeschwindigkeit in die Suspensionen eingetaucht, so daß in weniger als einer Minute und unter fortgesetzter Bestrahlung die zur Kolorimetrierung notwendige Flüssigkeitsmenge von dem Kristallpulver abfiltriert werden konnte. Bei den früheren Versuchen war die Trennung durch Zentrifugieren durchgeführt worden, was einige Minuten in Anspruch nahm. Der Vergleich mit dem jetzigen Verfahren zeigte aber, daß auch während des Zentrifugierens praktisch keine Änderung der einmal eingestellten Adsorption eingetroffen war. Die Adsorptionsdauer betrug 45 Minuten, da früher festgestellt worden war,

[23]) Diese Frage soll durch im Gang befindliche Versuche mit anderen Adsorbentien geklärt werden.

[24]) Vgl. F. Paneth und W. Thimann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1215 (1924).

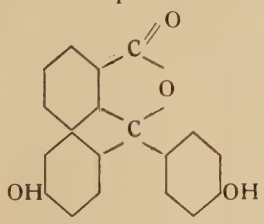
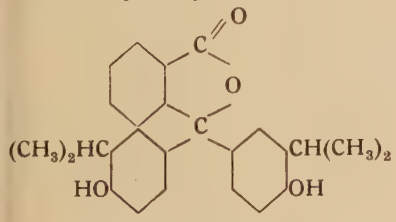
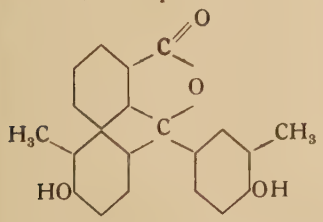
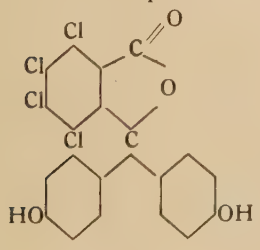
[25]) S. E. Sheppard, R. H. Lambert und R. D. Walker, Nature **145**, 386 (1940).

daß das Gleichgewicht nach ungefähr einer halben Stunde eingestellt ist. Es wurde durchweg mit 200 ccm Lösung gearbeitet. Die Kolorimetrierung wurde im Pulfrichphotometer vorgenommen, wobei immer die unveränderte Ausgangslösung als Vergleichsflüssigkeit benutzt wurde. Dadurch war die Meßgenauigkeit größer als 1 Proz., und es können Adsorptionsunterschiede erkannt werden, wenn die absoluten Beträge sich um etwa 0,5 Proz. unterscheiden.

Versuche mit Phthaleinen.

Außer Phenolphthalein wurden auch Thymolphthalein, Tetrachlorphenolphthalein und o-Kresolphthalein geprüft, die in Lösung alle farblos sind und Absorptionsgebiete besitzen, die von der Absorption des CdS hinlänglich entfernt sind. Fig. 1 zeigt die Absorptionsspektren der Farbstoffe in den benutzten Konzentrationen und die aus der diffusen Reflexion berechnete Absorption des CdS. Ob die Farbstoffe das Beersche Gesetz befolgen, war in diesem Zusammenhang nicht von Interesse und ist daher nicht untersucht worden. Zur kolorimetrischen Konzentrationsbestimmung wurden die Lösungen durch Zusatz von NaOH gefärbt. Die NaOH-

Tabelle I.

Molekül	Konzentration m-Mol / Liter	mg CdS	Adsorbierte Menge in Proz. Dunkel	Adsorbierte Menge in Proz. Licht	Abnahme der Adsorption in Proz.	Bemerkungen
Phenolphthalein 	0,157	200	3,7 3,3 3,5	1,1 1,2 1,25	64	200 ccm Äthylalkohol/1 Liter Lösung
Thymolphthalein 	0,109	200	0,3	0	—	400 ccm Äthylalkohol/1 Ltr. Lösung.
		1000	3,50 3,65 3,6	2,40 2,70 2,6	28	Die CdS-Menge auf 1000 mg erhöht, da Adsorption zu gering
o-Kresolphthalein 	0,157	200	0,60 0,40 0,50	0 0 0	—	Grenze der Meßbarkeit. Effekt aber offenbar vorhanden. 400 ccm Äthylalkohol/1 Liter Lösung
Tetrachlorphthalein 	0,157	200	0,80 0,80 1,00 0,85	0,30 0,40 0,45 0,38	55	400 ccm Äthylalkohol/1 Liter Lösung

Menge war so bemessen, daß eine reproduzierbare und viele Stunden beständige Färbung entstand. Das CdS-Präparat war von Kahlbaum bezogen. Die Resultate sind in Tabelle I enthalten. Die mit diesem CdS-Präparat erhaltene Phenolphthaleinadsorption ist geringer als in früheren Versuchen, der Rückgang der Adsorption durch Bestrahlung ist prozentuell aber von gleicher Größenordnung. Auch bei den anderen Phthaleinen nimmt die adsorbierte Menge durch Bestrahlung ab. In Anbetracht der Geringfügigkeit der absoluten Adsorptionsbeträge kann der prozentuellen Änderung durch die Bestrahlung weiter keine Bedeutung beigemessen werden. Die überhaupt vorhandene Adsorbierbarkeit nimmt bei den in der Nachbarschaft der Hydroxylgruppen substituierten Phthaleinen relativ stärker ab, und zwar vielleicht mehr durch die Isopropyl- als durch die Methylgruppe. Diese Gruppen scheinen jedenfalls die Adsorption sterisch zu behindern. Dies beruht vielleicht darauf, daß die Adsorption vermittels der Hydroxylgruppen erfolgt.

Der photoaktive Zustand des Kadmiumsulfids.

Bei den Phthaleinen sind die Adsorptionseffekte, absolut genommen, zwar klein, aber meßbar. Weiter unten angeführte Ergebnisse zeigen ebenfalls deutlich, daß das benutzte Kahlbaum-Präparat CdS (K) photoaktiv war. Die Vorgeschichte dieses Präparats ist nicht bekannt. Ein anderes Kadmiumsulfidpräparat, das von der Auer-Gesellschaft in besonderer Reinheit für Lumineszenzzwecke hergestellt wird[26]) CdS (A), erwies sich mit Phenolphthalein und anderen Phthaleinen als Substrate als vollkommen inaktiv, sowohl in bezug auf Adsorptionsvermögen wie auf einen Photoeffekt. Die Debyeogramme beider Präparate ergaben übereinstimmend, daß die hexagonale Modifikation (Wurtzit-Gitter) des Kadmiumsulfids vorlag. Die schärferen Linien von CdS (A) deuteten auf eine bessere Kristallausbildung dieses Präparats hin. Auf Grund mikroskopischer Ausmessung war die spezifische Oberfläche von CdS (K) etwa 250mal größer als die von CdS (A). Der Oberflächenunterschied ist aber ohne Bedeutung, da nach 10stündigem Vermahlen von CdS (A) in einem mechanischen Mörser mit 3,2 kg Belastung zwar ungefähr die Kornfeinheit des CdS (K), aber weder ein Photoeffekt noch überhaupt ein Adsorptionsvermögen erhalten wurde. Durch das Mörsern ging die ursprüngliche gelbe Farbe des CdS (A) in einen rötlichen Ton über[27]). Ein anderes, silberhaltiges CdS (A)-Präparat, welches die zur Lumineszenzaktivierung erforderliche Silberkonzentration enthielt, war ebenfalls völlig oberflächeninaktiv.

Diese Befunde zeigen in Übereinstimmung mit den sonstigen Erfahrungen auf diesem Gebiet, daß das Auftreten der Photoaktivität des CdS keine reine Kristalleigenschaft ist. Die Voraussetzung ist vielmehr ein Gehalt von locker gebundenem, wahrscheinlich überschüssigem Schwefel, der lediglich im CdS (K) enthalten war. Dies wurde folgendermaßen nachgewiesen. Beim Schütteln mit Pyridin wird eine gelbliche Lösung erhalten, die bei Zusatz von wenig Natronlauge grün gefärbt und bei weiterem Laugenzusatz wieder entfärbt wurde. Durch Wasser kann der gelöste Schwefel kolloid ausgefällt werden. Kadmium ging nicht in nachweisbarer Menge in Lösung. Die durch Pyridin ausschüttelbare Menge Schwefel im CdS (K) betrug etwa 0,5 Proz. der CdS-Menge. Bemerkenswert ist, daß sich Schwefelpulver viel langsamer in Pyridin löst als der Schwefel im CdS (K). Auch mit Äthanol und Anilin konnte der Überschußschwefel des CdS (K) extrahiert werden. Alle derart entschwefelten Präparate waren nicht länger fähig, Phenolphthalein zu adsorsorbieren, und damit entfällt natürlich die Möglichkeit für einen Photoeffekt.

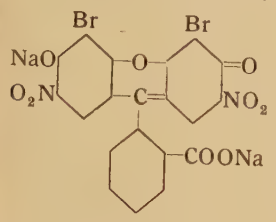
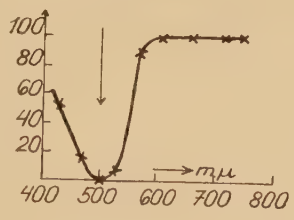
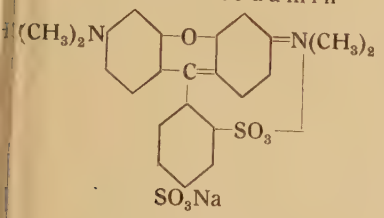
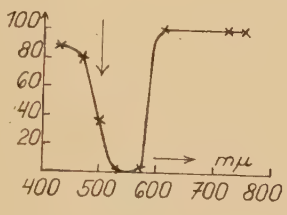
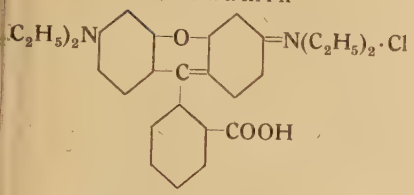
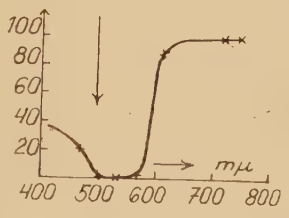
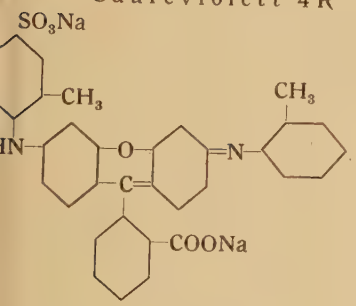
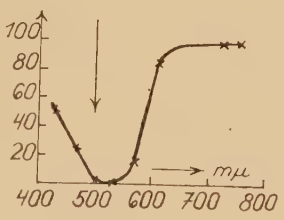
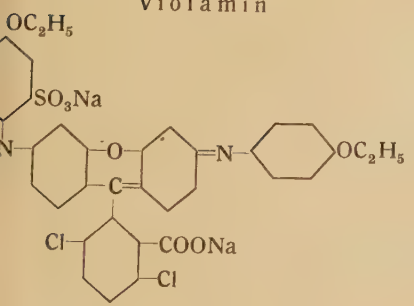
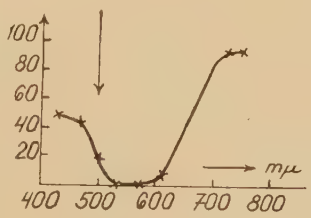
Völlig negativ in bezug auf Adsorption oder Photoeffekt erwies sich auch gepulverter und durch ein Sieb mit 6400 Maschen pro qcm gesiebter Schwefel, so daß nicht etwa der dem Kadmiumsulfid zugeschriebene Belichtungseffekt vom Schwefel hervorgerufen worden ist.

Erst der Einbau von Schwefel in Kadmiumsulfid ergibt ein photoaktives System. Entsprechend war es möglich, durch Behandeln von entschwefeltem CdS-(K)-Präparaten mit gelbem Ammoniumsulfid die Adsorptionsfähigkeit für Phenolphthalein und den Photoeffekt wiederherzustellen. Die Desaktivierung durch Schwefelentzug und die Reaktivierung durch Schwefeleinbau läßt sich beliebig oft ausführen. Dieser Zyklus war nicht nur mit entschwefeltem CdS (K) durchführbar, bei dem die Wiederaufnahme von Schwefel auf die ursprünglichen Plätze von vornherein wahrscheinlich war,

[26]) Herrn Dr. N. Riehl von der Auergesellschaft danken wir bestens für die freundliche Übermittlung dieses Präparates.

[27]) Eine entsprechende Farbänderung sowohl bei der kubischen wie bei der hexagonalen Modifikation ist von W. O. Milligan, J. physic. Chem. 38, 797 (1934) beschrieben worden.

Tabelle II.

Molekül	Durchlässigkeit in Proz.	Adsorbierte Menge in Proz. Dunkel	Licht	Änderung der Adsorption in Proz.
Eosin bläulich 		10,2	10,1	—
Sulforhodamin 		61,6	40,7	—33,9
Rhodamin 		32,9	23,0	—30,1
Säureviolett 4R 		54,1	53,9	—
Violamin 		51,1	52,0	+1,8

sondern auch bei CdS (A). Behandeln mit Ammoniumsulfid erzeugte Adsorptionsvermögen und Belichtungseffekt, beides verschwand wieder durch Extraktion mit Pyridin. Als Beispiel seien folgende Adsorptionswerte angeführt, die mit CdS (A) nach Aufnahme von 0,16 Proz. S unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen erhalten wurden:

Adsorption im Dunkeln . . . 3,3 Proz.
Adsorption bei Belichtung . . 1,8 Proz.

Es ist anzunehmen, daß die Stärke des Adsorptionsvermögens und damit auch des Bestrahlungseffektes von S-haltigem CdS durch die Präparationsbedingungen variiert werden kann.

Die Anordnung der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche.

Über die Möglichkeit, mittels des Belichtungs-Adsorptionseffekts Aufschluß über die Orientierung des adsorbierten Moleküls auf der Oberfläche festzustellen, liegen erst einige vorläufige Ergebnisse vor. Ein Beispiel ist in Tabelle II zusammengestellt, das der VI. Mitteilung entnommen ist. Es betrifft die Adsorption von Xanthenfarben an Kadmiumsulfid. Da diese als Farbstoffe im Sichtbaren absorbieren, sind die Verhältnisse verwickelter als bei den Phthaleinen, indem erstens Anregung des an sich völlig lichtechten Farbstoffs durch Absorption und zweitens ein Wegfiltrieren der das CdS erregenden Strahlung möglich ist. Immerhin dürften die beobachteten Abnahmen der Adsorption durch Bestrahlung auf einer Veränderung der Oberflächenkräfte des CdS beruhen. Die Farbstoffkonzentration betrug stets 40 mg/Ltr. und die benutzten Menge CdS (K) 200 mg. Da bei der Adsorption Sättigung vorgelegen haben dürfte, sind die Unterschiede in der Molarität ohne Einfluß. Die Durchlässigkeit der Farbstoffe im Sichtbaren ist mit den benutzten Lösungen in Küvetten von 3 cm Schichtdicke mit dem Pulfrich-Photometer bestimmt worden. Die gemessenen Durchlässigkeiten sind in Tabelle II mit angegeben, obwohl sie kein direktes Maß für die Schwächung der für die zur Erregung von CdS in Betracht kommenden Wellenlängen ($< 500\ m\mu$, durch einen Pfeil markiert) darstellen. Die Filterwirkung ist viel geringer, da bei den Adsorptionsversuchen die durchzustrahlende Lösungsschicht sehr dünn war.

Die Adsorption von Eosin bläulich ist relativ schwach und wird durch Bestrahlung nicht beeinflußt. Dagegen wird die stärkere Dunkeladsorption von Sulforhodamin und Rhodamin erheblich durch Bestrahlung vermindert. Da der Belichtungseffekt bei verschiedener jeweils adsorbierter Farbstoffmenge prozentuell ungefähr gleich ist, ist anzunehmen, daß die Adsorption mittels der in beiden Fällen vorhandenen substituierten Aminogruppen erfolgt und nicht beim Rhodamin vermittels der Karboxylgruppen bzw. beim Sulforhodamin vermittels der Sulfonsäuregruppen. Eine Stütze für diese Auffassung ist das Verhalten von Säureviolett und Violamin, die beide stark adsorbiert werden, ohne daß jedoch ein Belichtungseffekt auftritt. Das kann entweder darauf beruhen, daß die Aminogruppen durch die Einführung der Phenylgruppe für eine Adsorption blockiert werden und die Adsorption über andere Gruppen erfolgt, die nicht mehr auf die Änderung im Oberflächenkraftfeld des CdS ansprechen, oder daß letzteres zum mindesten für die phenylierten Aminogruppen gilt.

Für die weitere Bearbeitung derartiger Fragen ist die Beschaffung eines größeren empirischen Materials erforderlich. Erst nach Untersuchung verschiedener Molekülarten und verschiedener Adsorbentien wird man beurteilen können, inwieweit der Belichtungs-Adsorptionseffekt für die Aufklärung der Molekülorientierung herangezogen werden kann. Es erscheint auch möglich, daß man ihn in gewissen Fällen zu Trennungen benutzen könnte.

Zusammenfassung.

Von den möglichen chemischen Auswirkungen der Lichtabsorption in einem Kristall: chemische Veränderung, Sensibilatorwirkung, geänderte Oberflächenaktivität, wird die letztere untersucht. Bei Kadmiumsulfid wird durch Bestrahlung das Adsorptionsvermögen für Phthaleine je nach der Natur des Moleküls mehr oder weniger aufgehoben. Voraussetzung für diese Änderung der Oberflächeneigenschaften des CdS ist ein Gehalt an locker gebundenem Schwefel, der leicht entzogen bzw. eingebaut werden kann. Entsprechend verhält sich CdS gegenüber anderen Farbstoffen. Am Beispiel von Xanthenfarbstoffen wird dargelegt, daß aus dem Belichtungs-Adsorptionseffekt Aufschlüsse über die Orientierung des adsorbierten Moleküls erhalten werden können.

Eine Beziehung zwischen der Temperaturstrahlung weißer Oxyde und dem Photoeffekt an sensibilisierten Metalloberflächen.

Von Franz Skaupy (Berlin-Lichterfelde).

(Eingegangen am 5. Dezember 1940)

Vor einigen Jahren hatten verschiedene von einen Mitarbeitern und mir ausgeführte Untersuchungen mich zu der Auffassung geführt, daß ißer Metalloxyde im sichtbaren und im kurzlligen Ultrarot nur an der Oberfläche ihrer ristallite strahlen (Korngrenzenstrahlung), während das ungestörte Kristallgitter im Innern s Kristalliten in diesem Gebiet zur Strahlung cht beiträgt. Erkenntnisse dieser Art sind rch die neueren Untersuchungen von F. Mögh, N. Riehl u. R. Rompe, Z. techn. Physik , 128 (1940), erheblich erweitert und vertieft rden. Im folgenden möchte ich auf einen Zummenhang dieser Korngrenzenstrahlung mit m Photoeffekt hinweisen, der sich wenigstens rmal aus den früheren Untersuchungen mit oßer Wahrscheinlichkeit folgern läßt.

Für feinkörnige weiße Oxyde hatte sich eine radlinige Beziehung zwischen Emissionsvergen und Temperatur ergeben, die allerdings r bis zu Temperaturen von etwa 1400° K herab rfolgt werden konnte, da die Lichtstärke der rwendeten optischen Anordnung bei noch niigeren Temperaturen zu gering war. Die sehr ahrscheinliche Annahme eines weiteren geradigen Verlaufs der Kurve bei noch niedrigeren mperaturen führt zur Folgerung, daß die Gerade e Abszissenachse bei einer bestimmten Temratur trifft, unterhalb welcher für die betreffnde Wellenlänge (meist war es die Wellenlänge 55 μ) und mit Rücksicht auf den ermittelten lgemeinen Spektralverlauf des Emssionsvergens auch für alle längeren Wellenlängen keine trahlung mehr vorhanden ist. Gleichzeitig ist i mehreren Oxyden, bei denen Pulver verhiedener Korngrößen in der Nähe von wenigen -Korndurchmesser untersucht worden waren, s der Neigung der Geraden deutlich zu erkennen, aß diese die Abszissenachse bei um so niedrigerer mperatur treffen würden, je niedriger der korndurchmesser ist, vgl. insbesondere Fig. 5 der Arbeit von G. Liebmann, Z. Physik **63**, 28 (1930), betr. Aluminiumoxyd, und Fig. 1 der Arbeit von H. Hoppe, Ann. Physique **15**, 13 (1932), betr. Zirkonoxyd. Schematisch sei ieser Zusammenhang durch Fig. 1 ausgedrückt.

Versucht man daraufhin für eine bestimmte mperatur die Abhängigkeit des Emissionsvermögens als Funktion der Wellenlänge für 2 verschiedene Korngrößen darzustellen, so erhält man die schematische Fig. 2. Das Emissionsvermögen zeigt also für eine bestimmte Temperatur eine langwellige Grenze, die bei feinerem Korn bei größerer Wellenlänge liegt.

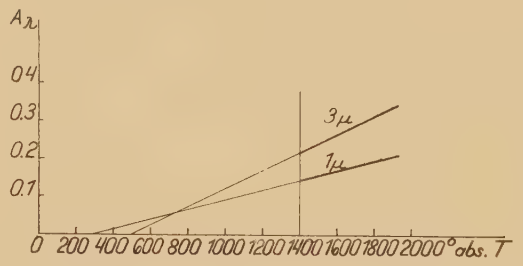


Fig. 1

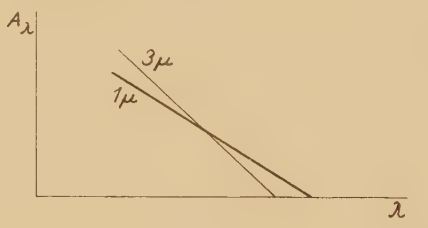


Fig. 2

Vergleicht man diesen Befund mit dem Photoeffekt einerseits an reinsten Metallen, andererseits an sensibilisierten Metalloberflächen, dann ergibt sich sogleich eine beträchtliche Ähnlichkeit, insofern als die sensibilisierte Schicht beim Photoeffekt dem Emissionsvermögen des feineren Korns entspricht.

Zusammenfassung.

Aus dem Verlauf der Temperaturkurven des Emissionsvermögens weißer Oxyde verschiedener Korngrößen läßt sich für gewisse Temperaturbereiche erschließen, daß das Emissionsvermögen eine langwellige Grenze aufweist, die um so weiter ins Langwellige reicht, je feiner das Korn ist. Diese Ähnlichkeit mit dem selektiven Photoeffekt an Metalloberflächen beruht offenbar darauf, daß bei diesem der primäre Vorgang eine Lichtabsorption ist.

Aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Vierjahresplan-Institut an der Technischen Hochschule Berlin (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs).

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Viskosität bei hohen Schubspannungen und definierten Schergeschwindigkeiten, II.**)

*Von F. Wachholtz und W. K. Asbeck (Berlin).**)*

(Eingegangen am 2. August 1940)

Inhalt.

Zweiter Teil: Einfache Gesetzmäßigkeiten der Größe η_∞* bei Pigment—Leinöl-Suspensionen
B. Ermittlung der scheinbaren Viskosität η_∞* bei der Schergeschwindigkeit „Unendlich"
a) Messungen an zwei Titandioxydsuspensionen 66
b) Ermittlungen von η_∞* durch Extrapolation der η*-Werte auf die Schergeschwindigkeit $D = \infty$ nach Goodeve und Whitfield, Bingham und nach einer neuen Methode 68
C. Einfluß steigender Mengen Pigment und der Ölviskosität auf die scheinbare Viskosität η_∞* von Pigment—Öl-Suspensionen
a) Titandioxyd 70
b) Glimmerpulver 74
c) Monoklines Bleichromat 75
d) Zinkweiß (ZnO); Wirkung von α-Crotonsäure 75
e) Kennzeichnung der Pigmente durch die log-log-Abhängigkeit; Grenzen dieser Abhängigkeit 77
f) Der Neigungswinkel der Geraden: $\log \eta^*/\sqrt{1/D}$ 78
g) Überblick über die aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten 80
Zusammenfassung (Zweiter Teil) 80

Zweiter Teil: Einfache Gesetzmäßigkeiten der Größe η_∞* bei Pigment—Leinöl-Suspensionen.

B. Ermittlung der scheinbaren Viskosität η_∞* bei der Schergeschwindigkeit „Unendlich".

Um die Brauchbarkeit der vom Bandviskosimeter gelieferten Werte weiterhin zu prüfen, wurden Suspensionen von Titandioxyd in dünnem Standöl (J. Z. 142, S. Z. 11,1, Brechungszahl 1,4883, $\eta = 30{,}5$ P) untersucht. Titandioxyd wurde gewählt, weil es inert ist und keine unerwünschten Nebenerscheinungen durch chemische Umsetzungen mit dem Öl hervorrufen kann. Die Anreibung wurde wie bei allen anderen Pigmentsuspensionen auf einem Dreiwalzenstuhl vorgenommen, und zwar wurde das dicke pastenartige Mahlgut mindestens fünfmal durch die Maschine gegeben, so daß eine gute Vermahlung gewährleistet war. Die 45 Vol.-Proz. Pigment enthaltende Paste wurde anschließend mit demselben dünnen Standöl, das zur Anreibung diente, auf 38, 30, 20, 10 und 5 Vol.-Proz. Pigment verdünnt. Nach einer Lagerungszeit von etwa 3 Wochen wurden dann diese „Standöl-Emaillen" mit dem Bandviskosimeter auf ihre Fließeigenschaften untersucht.

Bei allen Messungen wurde zwischen Bandoberfläche und Messingbacken ein Abstand von $50\,\mu$ eingehalten, da dieser der durchschnittlichen Dicke eines Anstrichfilms entspricht.

Im ersten Teil dieser Arbeit haben wir gesehen, daß eine echte (Newton'sche) Flüssigkeit eine durch den Nullpunkt gehende Gerade ergibt, wenn man die Schergeschwindkeit gegen die Schubspannung aufträgt.

Zunächst wurde deshalb untersucht, ob auch noch nach Zusatz von Pigment wieder diese geradlinige Beziehung gefunden wird.

Welche Werte die 10 Proz. Titandioxyd enthaltende, noch gut flüssige Pigmentsuspension lieferte, zeigt Fig. 17.

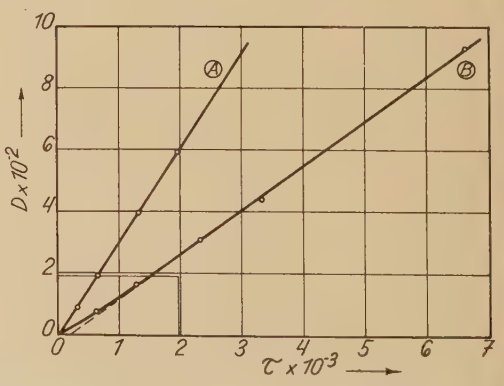


Fig. 17. Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit D von der Schubspannung τ, aufgetragen nach Bingham.
(A) Standöl; 20° C.
(B) 10 Vol.-Proz. Titandioxyd in Standöl; 20° C.

Die einfache geradlinige Schergeschwindigkeit-Schubspannungsbeziehung gilt nach Zusatz von Pigment offenbar nicht mehr. Zwar können auch jetzt noch die gefundenen Werte

*) D. 83. Die Arbeit wurde von W. K. Asbeck zur Erlangung des Grades eines Dr.-Ing. eingereicht und von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften an der Technischen Hochschule in Berlin genehmigt.
Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs.
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. R. Heinze.

) Teil I: Kolloid-Z. **93, 280 (1940).

urch eine Gerade verbunden werden; deren Verngerung aber geht nicht mehr durch den Nullunkt, sondern schneidet die Schubspannungsthse bei einem positiven Schubspannungswert.

Durch die Verlängerung der Geraden erhält an also einen Kurvenzug, welcher der von ingham[18]) aufgestellten Beziehung entspricht:

$$D = \frac{1}{\eta^{**}}(\tau - f), \qquad (65)$$

o D die Schergeschwindigkeit, η^{**} die Viskosit, τ die Schubspannung und f den „Anlaß"-Vert beheutet, bei dem die verlängerte Gerade ie Schubspannungskoordinate schneidet. (Die leichung bedeutet in Worten: Bei einer Schubpannung, die kleiner als f ist, tritt überhaupt ein Fließen auf; wird aber der Wert f überchritten, so spielt sich das Fließen genau wie ei einer echten Flüssigkeit ab, nur mit dem Unterschied, daß τ nicht von 0, sondern erst on f ab gezählt werden muß. Die Flüssigkeit st „plastisch".)

In der Tat ist des öfteren festgestellt worden, aß sich die Bingham'sche Beziehung für die raktische Untersuchung der Fließeigenschaften on Farben gut eignet. Sie gestattet eine hineichend genaue Berechnung der scheinbaren iskosität, sofern man von dem Gebiet kleinster chergeschwindigkeiten absieht, wo entgegen der Bingham'schen Hypothese ein gekrümmter, häufig auf den Koordinatenanfangspunkt hinveisender Kurvenzug erhalten wird. (Bei Farben beobachtet man also häufig „Pseudoplastizität" nd nicht „Plastizität", wie Bingham fordert.)

In der Literatur ist viel darüber gestritten vorden, ob es wirklich zulässig ist, von einem geradlinigen Teil der Fließkurven zu sprechen oder nicht. Auch der vorliegende Kurvenzug gibt Anlaß zu solchem Zweifel. Die eingetragenen Punkte sind nämlich bei solchen Schergeschwindigkeiten gefunden worden, die wesentlich höher liegen als die, bei denen z. B. Wolff und Zeider[19]) mit dem Turboviskosimeter oder Droste[20]) und Rinse[21]) mit dem Mobilometer gemessen haben. Aber auch diese Autoren finden ein geradliniges Stück, obwohl sie gerade in dem Schergeschwindigkeitsbereich (in Fig. 15 ist seine Größenordnung durch ein eingezeichnetes Rechteck gekennzeichnet) gemessen haben, in dem, nach der Figur zu urteilen, der geradlinige in einen gekrümmten Kurvenzug übergeht. Ganz offenbar ist also der „geradlinige" Bereich nicht frei von jeder Willkür und vom Meßbereich abhängig, der zufälligerweise zur Anwendung gelangte.

Daß auch die mit dem Bandviskosimeter erhaltenen Werte mit keineswegs geringerer Genauigkeit in anderer Weise als nach Bingham wiedergegeben werden können, zeigt Fig. 18.

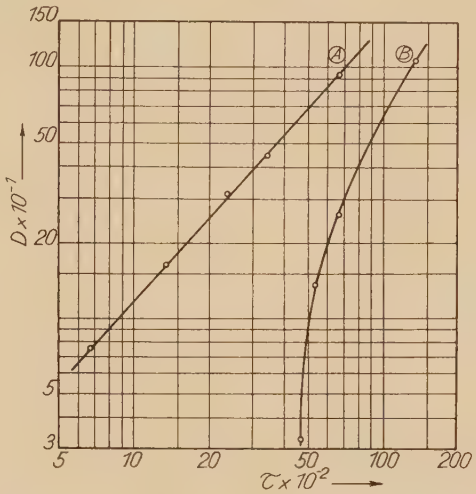


Fig. 18. Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit D von der Schubspannung τ, aufgetragen nach Wo. Ostwald.
(A) 10 Vol.-Proz. Titandioxyd in Standöl; 20° C.
(B) 45 Vol.-Proz. Titandioxyd in Mineralöl; 20° C.

Hier ist gemäß Wo. Ostwald[22]) der Logarithmus der Schergeschwindigkeit gegen den Logarithmus der Schubspannung aufgetragen. Wie die Figur zeigt, liegen die Meßwerte sehr gut auf einer Geraden, d. h. die

Ostwald'sche Beziehung $D = \frac{1}{\eta'}(\tau)^n$ (62)

ist mindestens ebenso gut erfüllt wie die

Bingham'sche $D = \frac{1}{\eta^{**}}(\tau - f)$. (61)

Die an der 10 Vol.-Proz. Titandioxyd enthaltenden Suspension gewonnenen Werte geben also nicht die Möglichkeit, zwischen den beiden Darstellungsweisen zu entscheiden.

Das Bild ändert sich, wenn Meßwerte herangezogen werden, die an einer Anreibung von 45 Vol.-Proz. Titandioxyd in einem Mineralöl (J.Z. 5,0, S.Z. 0,62, Brechungszahl 1,5018, $\eta = 2{,}8$ P) gewonnen wurden. Die an dieser Suspension

[18]) E. C. Bingham und Mitarbeiter, Bur. Standards Sci. Papers Nr. 278 (1916); Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **19** (11), 640 (1919).
[19]) H. Wolff und G. Zeidler, Kolloid-Z. **74**, 97 (1936).
[20]) F. Droste, Farben-Ztg. **37**, 619, 655, 695 (1932).
[21]) J. Rinse, Verfkroniek **12**, 233 (1939).
[22]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 99 (1925); **47**, 176 (1929).

erhaltenen Werte lassen sich nämlich nicht mehr durch eine Gerade verbinden, wenn sie nach Ostwald aufgetragen werden, wohl aber bei ihrer Wiedergabe nach Bingham (Fig. 22).

Da nun die vorliegende Arbeit bezweckt, Zusammenhänge ausfindig zu machen, die die Viskositäten verschiedener Anreibungen miteinander verbinden, wurde der Bingham'schen Darstellung der Vorzug gegeben, ohne daß dieser damit ein größerer Wahrheitsgehalt zuerkannt werden soll. Im Verlauf der Arbeit wird sich jedoch zeigen, daß die getroffene Wahl für den beabsichtigten Zweck sehr glücklich war.

Zum Vergleich von Viskositätswerten verschiedener anomaler Flüssigkeiten, wie z. B. von Pigmentsuspensionen, sind Werte nötig, die unter übereinstimmenden Bedingungen gewonnen wurden. Zwei extreme Fälle sind denkbar: entweder beziehen sich alle Zähigkeitswerte auf die Schergeschwindigkeit Null oder auf die Schergeschwindigkeit Unendlich. Da nun nach allgemein gültigen und einfachen Gesetzmäßigkeiten gesucht werden sollte, wurde der Extrapolation auf die Schergeschwindigkeit Unendlich der Vorzug gegeben. Bd. 93 (1940), 285.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei folgendes bemerkt: Wenn in der vorliegenden Arbeit extrapolierte Werte η_∞* der „scheinbaren Viskosität bei der Schergeschwindigkeit Unendlich" gebracht werden, so soll damit keineswegs gesagt sein, daß Messungen bei solchen Schergeschwindigkeiten eben diese Werte η_∞* liefern würden; selbstverständlich würden durch Turbulenzen gänzlich andere Zahlen erhalten werden. Die Werte η_∞* sollen vielmehr diejenigen Werte der scheinbaren Viskosität angeben, die gemessen werden würden, wenn noch bei ungewöhnlich hohen Schergeschwindigkeiten dieselben Gesetze gälten, die auch bei den Schergeschwindigkeiten der Messung gegolten haben. (Wenn es in physikalischen Tabellen heißt, der Elastizitätsmodul von Eisen sei $20 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², so wird damit auch nicht behauptet, ein Eisenstab [vom Querschnitt 1] ließe sich auf seine doppelte Länge dehnen, obwohl der Elastizitätsmodul die Kraft angibt, die nötig ist, um einen Stab vom Querschnitt 1 auf seine doppelte Länge zu dehnen.)

Goodeve und Whitfield[23]) versuchten, Fließwerte für die Schergeschwindigkeit Unendlich zu bekommen, indem sie die scheinbare Viskosität gegen den reziproken Wert der Schergeschwindigkeit auftrugen und auf den Wert Null der reziproken Schergeschwindigkeit (Versuchsdauer gleich Null) geradlinig extrapolierten. Sie glaubten nämlich eine geradlinige Beziehung zwischen den beiden Größen: scheinbare Viskosität und reziproke Schergeschwindigkeit gefunden zu haben, die eine solche Extrapolation gestattete. Eine einfache Rechnung zeigt jedoch die Unzuverlässigkeit dieser Methode.

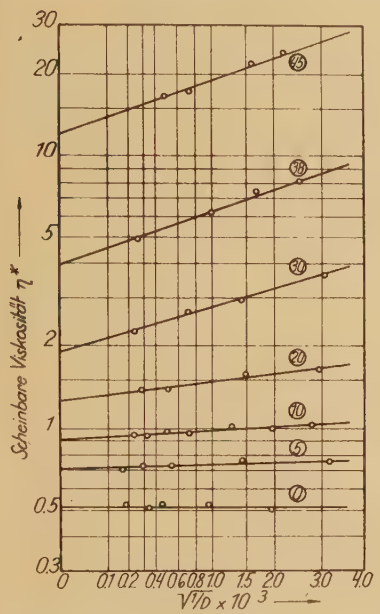
Trägt man nämlich die auf einer solchen Geraden liegenden Werte nach Bingham auf, — was nach einer einfachen Umformung möglich ist —, so ergibt sich zwar ein Kurvenzug, der die Schubspannungsachse schneidet. Der Kurvenzug ist aber nicht geradlinig und auch nicht — was nicht ungewöhnlich wäre — zur Schubspannungsachse konvex gekrümmt, sondern konkav. Man hätte also „negative Thixotropie", d. h. Verfestigung durch Erhöhung der Schergeschwindigkeit, zusammen mit einem „Anlaßwert" vor sich. Diese Fließerscheinungen sind aber bei den von Goodeve und Whitfield untersuchten Druckfarben äußerst unwahrscheinlich. Hinzu kommt noch, daß schon die von Goodeve und Whitfield gefundenen Werte selbst der vermeintlich geradlinigen Beziehung widersprechen. Die Autoren vernachlässigen nämlich die bei hohen Schergeschwindigkeiten nach unten herausfallenden Punkte, obwohl doch gerade diese besondere Beachtung verdient hätten.

Auch die von uns gefundenen Werte der scheinbaren Viskosität können keineswegs mit der „geradlinigen" Beziehung in Einklang gebracht werden. Auch sie fallen bei hohen Schergeschwindigkeiten unweigerlich unter die Gerade. Der Wert η_∞*, d. h. die scheinbare Viskosität für die Schergeschwindigkeit Unendlich, läßt sich also nach der Methode von Goodeve und Whitfield nicht bestimmen.

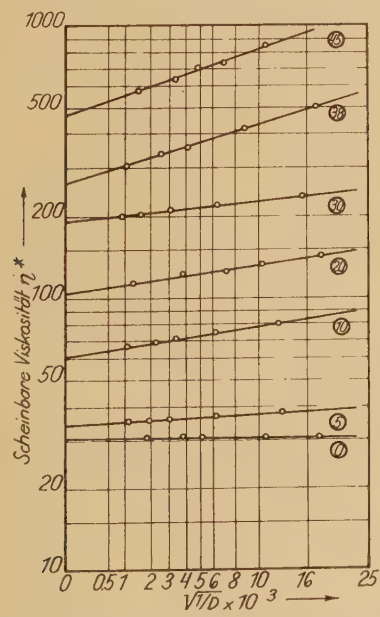
So bleibt nur übrig, die Werte nach Bingham aufzutragen, und den Kotangens des Winkels zu ermitteln, den die die Meßwerte verbindende Gerade mit der Schubspannungsachse bildet. Dieser Wert ist nämlich nichts anderes als die scheinbare Viskosität bei unendlich großer Schergeschwindigkeit; er ist gleichbedeutend mit η^{**} der Gleichung (61).

Es gibt aber noch eine bequemere Möglichkeit, den Wert η_∞* zu ermitteln. Durch Probieren wurde nämlich gefunden, daß sich in dem interessierenden Bereich der hohen Schergeschwindigkeiten mit guter Annäherung Gerade ergeben, wenn als Abszisse die Quadratwurzel der reziproken Schergeschwindigkeit $\sqrt{1/D}$ aufgetragen wird und als Ordinate der Logarithmus der scheinbaren Viskosität $\log \eta^*$ (Fig. 19 und 20). Um zum gesuchten Wert η_∞* zu gelangen, braucht man also nur geradlinig auf den Kehrwert 0 der Schergeschwindigkeit ($\sqrt{1/D} = 0$) zu extrapolieren. (Unter der scheinbaren Viskosität η^* soll hier immer der Bruch Schubspannung: Scher-

[23]) C. F. Goodeve und G. W. Whitfield, Trans. Faraday Soc. **34**, 511 (1938).



g. 19. Abhängigkeit der scheinbaren Vis-
sität η^* von der Schergeschwindigkeit D.
Titandioxyd in Leinöl bei 20° C.
ie in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den
Volumenanteil Titandioxyd in Proz. an.)



ig. 20. Abhängigkeit der scheinbaren Vis-
osität η^* von der Schergeschwindigkeit D.
Titandioxyd in Standöl bei 20° C.
Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den
Volumenanteil Titandioxyd in Proz. an.)

eschwindigkeit, also $\frac{\tau}{D}$, verstanden sein (siehe
Gleichung 27)). Aus den Bildern geht deutlich hervor, daß Geradlinigkeit besteht unabhängig von der Ölviskosität und unabhängig von der Art und Menge des Pigments. Die Streuung der gemessenen Werte ist im allgemeinen klein, allerdings werden bei einigen Suspensionen größere Streuungen beobachtet, ohne daß dafür eine Erklärung gegeben werden könnte.

Die Extrapolationsmethode hat jedoch hohe Schergeschwindigkeiten zur Voraussetzung und versagt beim Übergang zu geringeren Schergeschwindigkeiten um so früher, je steiler die Kurven ansteigen. Wenn die Methode trotzdem zur Ermittlung der Werte beibehalten wurde, so deshalb, weil sie nicht nur verhältnismäßig bequem ist, sondern auch Werte liefert, die mit

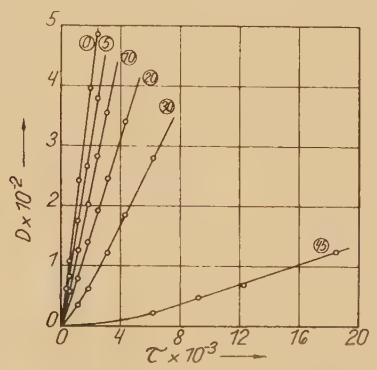


Fig. 21. Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit D von der Schubspannung τ, aufgetragen nach Bingham.
Titandioxyd in Leinöl bei 20° C.
(Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Titandioxyd in Proz. an.)

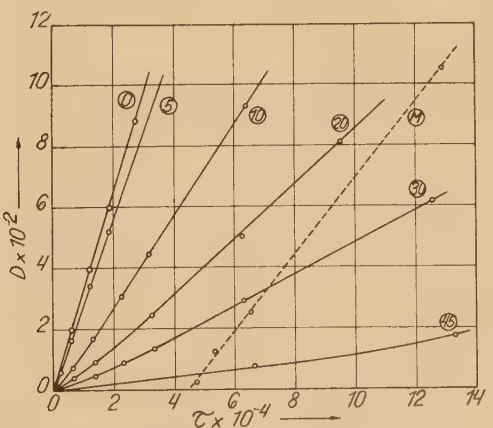


Fig. 22. Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit D von der Schubspannung τ, aufgetragen nach Bingham.
Titandioxyd in Standöl bei 20° C.
(M) 45 Vol.-Proz. Titandioxyd in Mineralöl.
(Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Titandioxyd in Proz. an.)

Tabelle III. Vergleich von η^{**} ermittelt nach Bingham und von $\eta_\infty{}^*$ ermittelt aus der Beziehung $\log \eta^*/\sqrt{1/D}$.

Material	ermittelt nach Bingham	ermittelt aus $\log \eta^* - \sqrt{1/D}$
Leinöl mit 0 Vol.-Proz. TiO_2	0,48	0,50
„ „ 5 „ „	0,58	0,68
„ „ 10 „ „	0,83	0,86
„ „ 20 „ „	1,12	1,22
„ „ 30 „ „	1,94	1,90
„ „ 45 „ „	15,75	12,00
Mineralöl mit 0 Vol.-Proz. TiO_2	2,90	2,80
„ „ 5 „ „	3,77	3,70
„ „ 20 „ „	6,82	6,40
„ „ 30 „ „	12,6	12,0
„ „ 45 „ „	66,5	52,0
Standöl mit 0 Vol.-Proz. TiO_2	30,8	30,8
„ „ 5 „ „	35,0	34,0
„ „ 10 „ „	62,3	62,0
„ „ 20 „ „	116,0	110,0
„ „ 30 „ „	171,0	175,0
„ „ 45 „ „	494,0	480,0

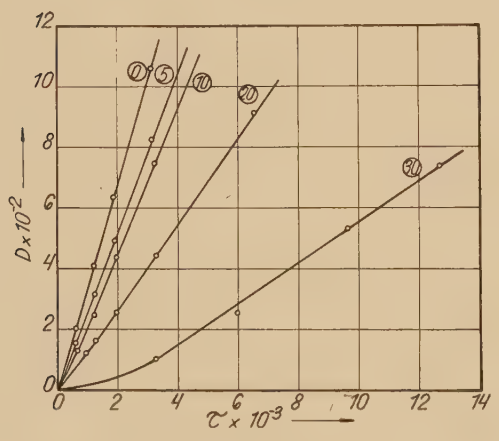


Fig. 23. Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit D von der Schubspannung τ, aufgetragen nach Bingham.
Titandioxyd in Mineralöl bei 20° C.
(Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Titandioxyd in Proz. an.)

den nach Bingham ermittelten praktisch übereinstimmen (siehe Tabelle III). (Die in der Tabelle unter „Bingham" angegebenen Zahlenwerte sind aus den Kurvenzügen der Fig. 21, 22 und 23 errechnet.) Durch das Extrapolati ns-Verfahren werden also keine besonderen Unsicherheiten in die Rechnungen hineingetragen.

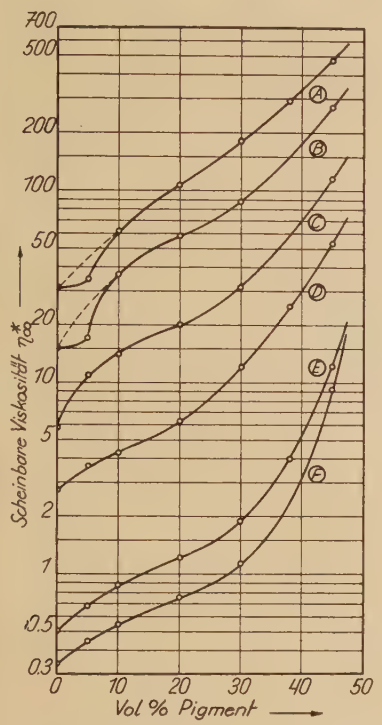
C. Einfluß steigender Mengen Pigment auf die scheinbare Viskosität $\eta_\infty{}^*$ von Pigment—Öl-Suspensionen.

Im Vorangegangenen ist über die Methode der Viskositätsbestimmungen, ihre Brauchbarkeit und die Berechnung der scheinbaren Viskosität $\eta_\infty{}^*$ für die Schergeschwindigkeit Unendlich berichtet worden. Es möge nunmehr die eigentliche Aufgabe besprochen werden: der Einfluß steigender Mengen Pigment auf die scheinbare Viskosität von Pigment—Öl-Suspensionen.

Dieser Einfluß bietet technisch besonderes Interesse, denn verschiedene anstrichtechnisch wichtige Eigenschaften sind vom Volumengehalt Pigment abhängig [vgl. z. B. die Arbeiten über den „kritischen Punkt" von Wolff und Zeidler[24])]. Zwar sind schon oft Versuche gemacht worden, die Fließeigenschaften der Farben mit ihrer Zusammensetzung und ihren anstrichtechnischen Eigenschaften in Beziehung zu bringen, doch sind diesen Versuchen fast stets bei niedrigen und schlecht definierten Schergeschwindigkeiten erhaltene Viskositätswerte zugrunde gelegt worden. Man durfte also hoffen, neue, mehr umfassende und vielleicht einfachere Gesetzmäßigkeiten zu entdecken, wenn man an die Stelle mehr oder weniger willkürlicher η^*-Werte $\eta_\infty{}^*$-Werte setzte, die durch Fließanomalien nicht oder nur wenig entstellt sind. (Für die graphische Wiedergabe ist es zweckmäßig, die Werte $\log \eta_\infty{}^*$ an Stelle der ursprünglichen $\eta_\infty{}^*$-Werte zu setzen, da sich diese über einen gar zu großen Bereich erstrecken.)

Die bei der Untersuchung der verschiedenen Titandioxyd-Suspensionen erhaltenen $\eta^*{}_\infty$-Werte zeigt Fig. 24. Unsere Hoffnung scheint sich nicht zu erfüllen: die Gesetzmäßigkeit, die die $\eta_\infty{}^*$-Werte mit dem Volumengehalt Pigment verbindet, sind keineswegs einfach, und nur für

[24]) H. Wolff und G. Zeidler, ibid. (16).



g. 24. Abhängigkeit der scheinbaren Vis-sität η_∞^* vom Volumenanteil Pigment. Titandioxyd.

(A) Standöl; 20° C. (D) Mineralöl; 20° C.
(B) Standöl; 30° C. (E) Leinöl; 20° C.
(C) Standöl; 50° C. (F) Leinöl; 30° C.

einere Bereiche des Pigmentgehalts lassen sich nfache Interpolationsformeln aufstellen, wie etwa Wolff bei Messungen mit dem Turbovis-simeter, d. h. im Gebiete niederer Scher-schwindigkeiten, auffinden konnte.

Dennoch bringt die hohe Schergeschwindig-eit bisher unbekannte Gesetzmäßigkeiten ans icht. Die Kurve A zeigt die Werte für log $_\infty^*$, die mit dünnem Standöl bei 20° C erhalten urden. Bei 30° resultiert die Kurve B und bei)° die Kurve C. Tritt entschleimtes Leinöl an e Stelle des dünnen Standöles, so erhält man ei 20° die Kurve E, bei 30° die Kurve F. ie Viskosität des Öles ändert sich beim Über-ang von Kurve A nach Kurve F um etwa das 00fache, die Kurvengestalt ändert sich trotz-em nicht! Diese überraschende Tatsache ist weifellos eine Folge der Extrapolation auf $_\infty^*$. Sie wird für die η^*-Werte nicht gelten, denen sich die Fließanomalien auch noch bei en Schergeschwindigkeiten des Bandviskosi-eters viel zu sehr auswirken. Das Extrapola-onsverfahren erhält damit seine erste Stütze, nd zugleich kommen die Vorzüge des bei hohen Schergeschwindigkeiten arbeitenden Bandviskosimeters zum Ausdruck.

Trotz der sehr großen Viskositätsunterschiede konnten sämtliche Messungen bei fast den gleichen hohen Schergeschwindigkeiten ausgeführt werden. Der höchste Punkt der Kurve A liegt bei $\eta_\infty^* = 500$ Poise, der niedrigste Wert der Kurve F bei $\eta_\infty^* = 0{,}35$ Poise, d. h. trotz einer Viskositätsänderung von mehr als 1 : 1000 konnten alle Werte mit demselben Instrument gemessen werden, ohne daß irgendwelche Änderungen vorgenommen werden mußten! Es liegt auf der Hand, daß durch Verringerung der Schergeschwindigkeit die obere Grenze noch hinausgeschoben werden könnte. Von einer Änderung der Schergeschwindigkeits-Größenordnung wurde aber bei allen Untersuchungen Abstand genommen, um eine Vergleichsmöglichkeit der η_∞^*-Werte unter allen Umständen zu gewährleisten.

Bei der in die Augen springenden Ähnlichkeit aller Kurvenzüge ist es doppelt auffallend, daß sich die bei 5 Vol.-Proz. Pigment erhaltenen η_∞^*-Werte der Kurven A und B dem zu erwartenden Kurvenzug nicht einordnen. Man darf wohl annehmen, daß es sich hier um eine selektive Adsorption hochmolekularer Ölanteile handelt, wie sie beispielsweise Wolff und Zeidler[25]) in noch auffallenderem Maße bei Eisenoxydrot-Standölemaillen gefunden haben. Für die Annahme einer solchen Adsorption spricht auch die Tatsache, daß durch die Erhöhung der Temperatur auf 50° der Kurvenzug seinen normalen Verlauf erhält.

Die Ähnlichkeit der Kurvenzüge legte den Versuch nahe, ein Öl gänzlich anderer chemischer Beschaffenheit in die Untersuchungen mit einzubeziehen. Es wurde deshalb auch noch ein Mineralöl mit Titandioxyd angerieben und mit dem Bandviskosimeter untersucht. Dann wurden die η_∞^*-Werte ermittelt und in gleicher Weise aufgetragen wie bei den Leinöl- und Standölanreibungen: Kurve D in Fig. 24. Die Gestalt der Kurve ordnet sich der der anderen Kurven völlig ein!

Diese Einordnung des Mineralölkurvenzuges verdient besondere Beachtung: die Anreibungen mit Titandioxyd sind bei höherem Pigmentgehalt stark plastisch und zeigen auch noch im Gebiet der Schergeschwindigkeit des Bandviskosimeters eine starke Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität von der Schergeschwindigkeit (vgl. Fig. 25). Wenn nun trotzdem die extrapolierten η_∞^*-Werte einen Kurvenzug geben, der in seiner Gestalt mit den Kurvenzügen übereinstimmt, die

[25]) H. Wolff und G. Zeidler, ibid. (16).

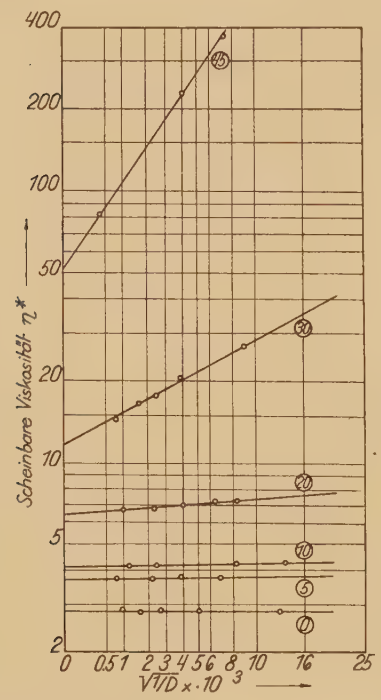


Fig. 25. Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität η^* von der Schergeschwindigkeit *D*. Titandioxyd in Mineralöl I bei 20° C.
(Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Titanweiß in Proz. an.)

bei Gebrauch von Leinöl oder Leinölstandöl erhalten werden, so ist damit bewiesen, daß das Extrapolationsverfahren zulässig ist und die Größe η_∞^* von allgemeinerer Bedeutung sein muß.

Die Ähnlichkeit der Kurvenzüge könnte dazu reizen, nähere Aussagen über den Einfluß der Pigmentkonzentration auf die scheinbare Viskosität η_∞^* zu machen. Man muß sich aber einmal klar machen, was alles auf die Fließeigenschaften einwirken kann. Zu der Viskosität des Öles und dem Volumengehalt an Pigment kommen noch hinzu: die Form der Pigmentteilchen, ihre Größe, ihre Benetzbarkeit, die Neigung zur Aggregation, die Erscheinung der partiellen Adsorption, Ölhüllen, Grenzflächenspannungen usw. Nimmt man noch weiter hinzu, daß sich beispielsweise ein Abscheren von Ölhüllen während des Fließvorganges in gleicher Weise auswirken muß wie die Zerstörung einer Pigmentstruktur, daß sich aber auch entgegengesetzte Effekte überlagern können, wie Thixotropie und negative Thixotropie (Erhöhung der scheinbaren Viskosität durch mechanische Beeinflussung), und bedenkt man ferner, daß der fiktive Wert η_∞^* zunächst mehr formal als physikalisch definiert ist, so erscheint es verfrüht, auf Grund der Kurvenzüge Aussagen über die intimeren Vorgänge des Fließvorganges machen zu wollen.

Eine Schlußfolgerung darf aber wohl doch aus den Kurven gezogen werden; wenn diese trotz eines Viskositätsunterschiedes der Öle von etwa zwei Größenordnungen sich immer wieder ähneln, so spielt ganz offenbar für die Kurvengestalt die Viskosität des Öles eine untergeordnete und das Pigment eine überragende Rolle. Die Gesetzmäßigkeit, die die Viskosität der Pigmentsuspension mit der Viskosität des Öles verbindet, kann demnach nicht verwickelt sein.

Die einfachste und auch am nächsten liegende Annahme ist: die Viskosität der Titandioxydsuspension steigt auf den n-fachen Wert, wenn die Viskosität des Öles auf den n-fachen Wert anwächst. Diese Annahme ist aber falsch.

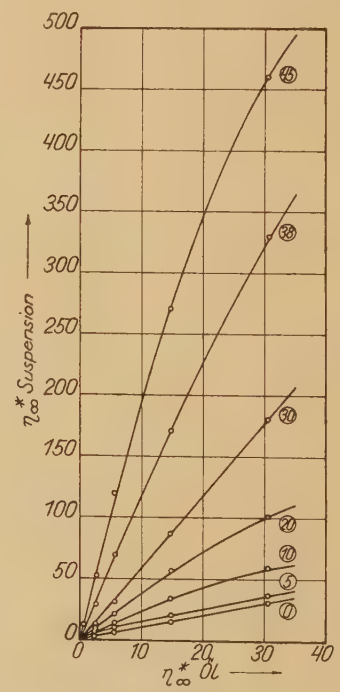


Fig. 26. Abhängigkeit des η_∞^*-Wertes der Pigmentsuspensionen vom η_∞^*-Wert der zum Suspendieren gebrauchten Öle. Titandioxyd.
(Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Titandioxyd in Proz. an.)

In Fig. 26 sind die η_∞^*-Werte der Titandioxydsuspension gegen die η_∞^*-Werte der Öle aufgetragen, die zu den verschiedenen Suspensionen gehören: die Beziehung zwischen Öl- und Suspensionsviskosität ist nicht linear.

Das Bild vereinfacht sich aber wesentlich, wenn die Logarithmen der η_∞*-Werte aufgetragen werden (Fig. 27). Man erhält jetzt un-

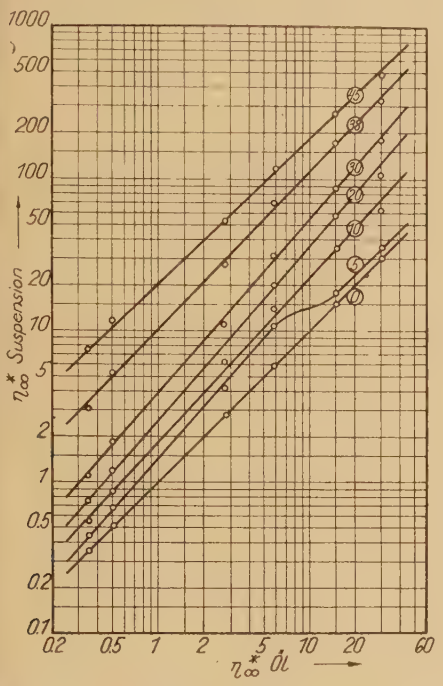


Fig. 27. Abhängigkeit des log η_∞*-Wertes der Pigmentsuspensionen vom log η_∞*-Wert der zum Suspendieren gebrauchten Öle. Titandioxyd. (Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Titandioxyd in Proz. an.)

abhängig von der Pigmentkonzentration Geraden, da selbst die mit Mineralöl hergestellten Titandioxydanreibungen ordnen sich völlig in die Leinöl- und Standölanreibungen ein!

Daß bei einem Volumengehalt von 5 Proz. Titandioxyd die beiden herausfallenden Werte der Kurvenzüge A und B auch bei dieser Beziehung herausfallen, ist selbstverständlich. Von allgemeinerer Bedeutung aber scheint die Tatsache zu sein, daß sämtliche Werte der 20° C warmen Standölanreibungen etwas tiefer liegen als der geradlinigen Beziehung entspricht. Vielleicht kommt hier wieder eine selektive Adsorption des Standöles zum Ausdruck.

Interessant sind die Winkel, die die Geraden mit der Abszisse bilden. Beträgt der Winkel 45°, d. h. ist sein Tangens = 1, so bedeutet das: n-fache Ölviskosität bewirkt auch n-fache Viskosität der Suspension. Keine dieser Geraden liefert aber diese einfache Beziehung (durch Interpolation findet man, daß nur eine 40 Vol.-Proz. Titandioxyd enthaltende Suspension dieser Forderung entsprechen würde); bei geringeren Pigmentzusätzen beträgt der Winkel mehr als 45°, beim höchsten Pigmentzusatz weniger als 45°. Das heißt aber, bei geringen Pigmentzusätzen tritt eine Erhöhung der Ölviskosität stärker in Erscheinung als beim Öl selbst. Bei wachsendem Pigmentgehalt verliert sich dann diese Wirkung mehr und mehr, so daß eine Veränderung der Ölviskosität in der Anreibung mit 45 Vol.-Proz. Titandioxyd merkwürdigerweise sogar verwischt wird.

Um so bemerkenswerter ist es, daß die Geradlinigkeit der log log-Beziehung unabhängig vom Pigmentgehalt stets gewahrt bleibt.

Die geradlinige Beziehung, die die log η_∞*-Werte des Öles mit den log η_∞*-Werten der Anreibungen verbindet, beweist abermals die Brauchbarkeit der mit dem Bandviskosimeter erhaltenen und auf die Schergeschwindigkeit unendlich extrapolierten Werte; denn würden in den aufgetragenen Werten die Fließanomalien noch stark zum Ausdruck kommen, so würden sicher niemals, und noch dazu unabhängig vom Pigmentgehalt, Geraden erhalten werden. Auch wäre es völlig unmöglich, daß sich das Mineralöl, dessen Titandioxydanreibungen bei höheren Pigmentgehalten besonders thixotrop und plastisch sind, in die aufgefundenen geradlinigen Beziehungen einordnen ließen.

Welch anderes Gesicht der Kurvenverlauf in der Tat bekommt, wenn gegen den Volumengehalt Pigment nicht log η_∞*, sondern log η* (gefunden) aufgetragen wird, zeigt Fig. 28. Hier verbinden die gestrichelten Kurven die log η*-Werte, die bei einer Schergeschwindigkeit von 2500 sec^{-1} gefunden sind, und die ausgezogenen Kurven die schon bekannten durch Extrapolation ermittelten log η_∞*-Werte.

Diese Darstellung führt anschaulich vor Augen, in welchem Ausmaß sich die Fließanomalien noch bei einer Schergeschwindigkeit von 2500 sec^{-1} bemerkbar machen und wie sehr sie überdies von der Art des zur Pigmentanreibung gebrauchten Öles abhängen.

Der Unterschied zwischen η_∞* und η* (gefunden) ist bei Standöl bei allen drei Versuchstemperaturen gering, bei Leinöl bei beiden Versuchstemperaturen wesentlich größer und noch größer bei dem Mineralöl. Besonders die Mineralölkurven zeigen eindringlich, wie die einfachen η_∞*-Beziehungen ihre Gültigkeit verlieren, wenn statt des Wertes η_∞* der Wert η* (gefunden) zur Anwendung gelangt. Bei Mineralöl treten nämlich die Fließanomalien erst deutlich auf, wenn rund 20 Vol.-Proz. Titandioxyd überschritten werden, dann aber sind sie besonders ausgeprägt; d. h. für die Werte η* (gefunden) gelten hier offenbar unterhalb 20 Vol.-Proz. Titandioxyd andere Gesetze als oberhalb dieser Grenze. Der Vergleich

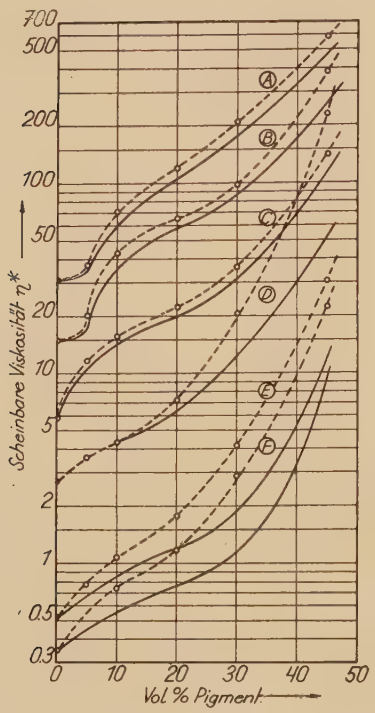


Fig. 28. Vergleich der Größen η^* (gestrichelte Kurven, $D = 2500\ \mathrm{sec}^{-1}$) und $\eta_\infty{}^*$ (ausgezogene Kurven) in Abhängigkeit vom Volumenanteil Pigment.

Titandioxyd.

(A) Standöl; 20° C.
(B) Standöl; 30° C.
(C) Standöl; 50° C.
(D) Mineralöl; 20° C.
(E) Leinöl; 20° C.
(F) Leinöl; 30° C.

der η^*-Werte (gefunden) mit den $\eta_\infty{}^*$-Werten fällt also stark zugunsten der extrapolierten Werte aus.

Tritt Glimmer (Mica) an die Stelle von Titandioxyd als Pigment, so erhält man Kurvenzüge, wie sie Fig. 29 zeigt. Es fällt sofort auf, daß die verschiedenen Kurven, genau wie bei Fig. 24, unabhängig von der Ölviskosität, eine ähnliche Gestalt aufweisen. Wieder also spielt das Pigment die Hauptrolle, und wieder ist das Öl von untergeordneter Bedeutung. Ein Vergleich der Abbildungen zeigt aber auch deutliche Unterschiede: zwar gibt Glimmer geschwungene Kurvenzüge genau wie Titandioxyd, doch laufen die Kurvenausbuchtungen bei Glimmer den bei Titandioxyd erhaltenen genau entgegengesetzt.

Dieses unterschiedliche Verhalten ist bei näherer Betrachtung nicht verwunderlich: die Strömung des Öles wird durch die suspendierten Pigmentteilchen empfindlich gestört, es kann daher für den Fließvorgang nicht einerlei sein, welche Form die suspendierten Teilchen besitzen.

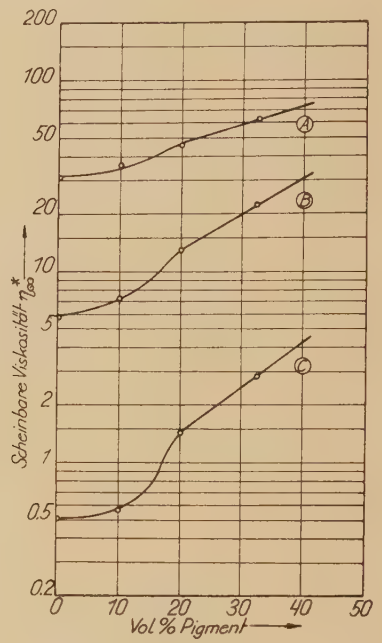


Fig. 29. Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität $\eta_\infty{}^*$ vom Volumenanteil Pigment.

Glimmer.

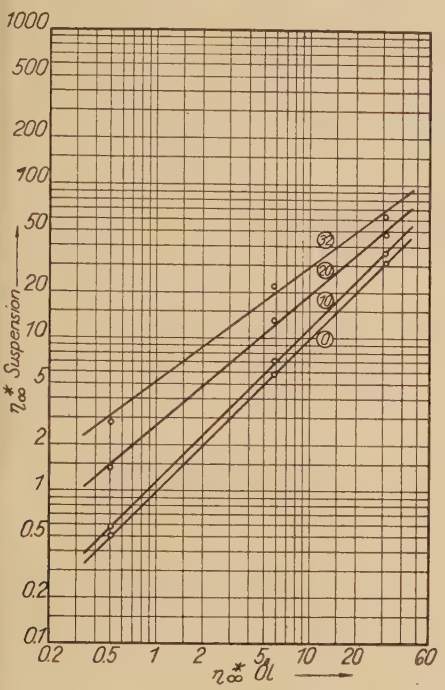
(A) Standöl; 20° C.
(B) Standöl; 50° C.
(C) Leinöl; 20° C.

Gerade das aber ist es, was der Vergleich der Fig. 29 und 24 lehrt. Die rundlichen Titandioxydteilchen geben eine andere Kurvengestalt als die Glimmerteilchen mit ihrer ausgesprochenen Plättchenform.

Wenn die Form der suspendierten Pigmentteilchen für den Fließvorgang wirklich ausschlaggebend ist, so folgt daraus, daß das Gesetz, das die scheinbare Viskosität der Suspension mit der des Suspensionsöles verbindet, von der Teilchenform grundsätzlich unabhängig sein muß. Beim Auftragen von log $\eta_\infty{}^*$ der Glimmersuspension gegen log $\eta_\infty{}^*$ des Suspensionsöles müßten sich also genau wie bei den Titandioxydsuspensionen Gerade ergeben. Ob diese Forderung erfüllt ist, lehrt Fig. 30. In der Tat werden Gerade erhalten.

Die Gesetzmäßigkeiten, die die auf unendlich extrapolierten scheinbaren Viskositäten der Suspensionen mit den Viskositäten der Öle verbinden, gelten also beim plättchenförmigen Glimmer genau so wie beim Titandioxyd.

Bisher war Titandioxyd als rundliches und Glimmer als plättchenförmiges Pigment viskosimetrisch untersucht worden. Jetzt wurde ein ausgesprochen nadelförmiges Pigment auf seine



g. 30. Abhängigkeit des log η_∞*-Wertes der gmentsuspensionen vom log η_∞*-Wert der zum Suspendieren gebrauchten Öle. Glimmer.
ie in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Glimmer in Proz. an.)

ießeigenschaften geprüft: monoklines Bleiromat.

Wie die log η_∞*-Werte vom Vol.-Proz.-ehalt Bleichromat abhängen, zeigt Fig. 31. bermals ergibt sich eine neue Kurvengestalt, nd abermals ist die Gestalt des Kurvenzuges nabhängig von der Ölviskosität. Offenbar sind ie in Fig. 31 wiedergegebenen Kurvenzüge für ie Form des vorliegenden nadelförmigen Bleiromats ebenso kennzeichnend wie es die vorerigen Kurvenzüge für Titandioxyd und Glimmer waren. Daß das Öl auch in diesem Falle ine untergeordnete Rolle spielt, zeigt Fig. 32. uch bei monoklinem Bleichromat gehorchen lle Suspensionen unabhängig von ihrem Pigmentgehalt der geradlinigen log-log-Beziehung.

Wie empfindlich die η_∞*-Werte auf eine nderung der Teilchengestalt reagieren, zeigte n Versuch, bei dem die 15 Vol.-Proz. enthalende Suspension durch Anreiben auf dem Walenstuhl hergestellt wurde und nicht durch Verünnen der pigmentreichen Ausgangspaste. Diese nmittelbar durch Anreiben hergestellte Suspenon gab einen η_∞*-Wert, der sich den Kurven er Fig. 31 nicht zuordnen ließ. Eine mikro-

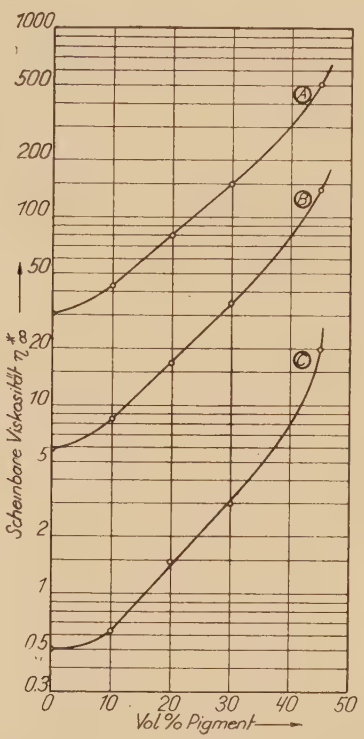


Fig. 31. Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität η_∞* vom Volumenanteil Pigment. Monoklines Bleichromat.
(A) Standöl; 20° C.
(B) Standöl; 50° C.
(C) Leinöl; 20° C.

skopische Betrachtung brachte die Ursache hierfür ans Licht: die direkt durch Anreiben hergestellte Suspension war durch den Dreiwalzenstuhl so stark beansprucht worden, daß der größte Teil der Kristallnädelchen zerbrochen und in kleinere Bruchstücke von weniger ausgeprägter Nadelform zerschlagen war. Wurde aber diese Anreibung auf einen Pigmentgehalt von 10 und 5 Vol.-Proz. verdünnt, die η_∞*-Werte ermittelt und die Logarithmen gegen die log η_∞*-Werte der Öle aufgetragen, so wurde die geradlinige Beziehung innerhalb dieses Pigmentbereiches zurückerhalten (Fig. 33). Die aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten erhalten hierdurch abermals ihre Bestätigung.

Für die bisherigen Versuche dienten inerte Stoffe als Pigment, so daß Komplikationen durch Umsetzungen mit dem Bindemittel ausgeschlossen waren. Die folgenden Versuche beschäftigen sich mit Suspensionen von Zinkweiß (ZnO), das mit Säuren in Öl leicht zu reagieren vermag.

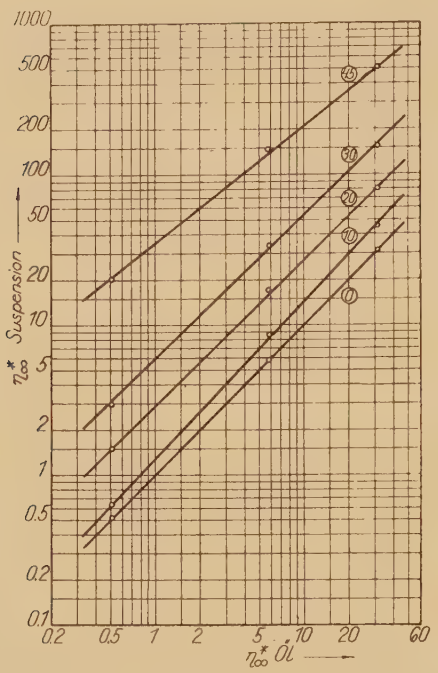


Fig. 32. Abhängigkeit des $\log \eta_\infty^*$-Wertes der Pigmentsuspensionen vom $\log \eta_\infty^*$-Wert der zum Suspendieren gebrauchten Öle. Bleichromat.
(Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Bleichromat in Proz. an.)

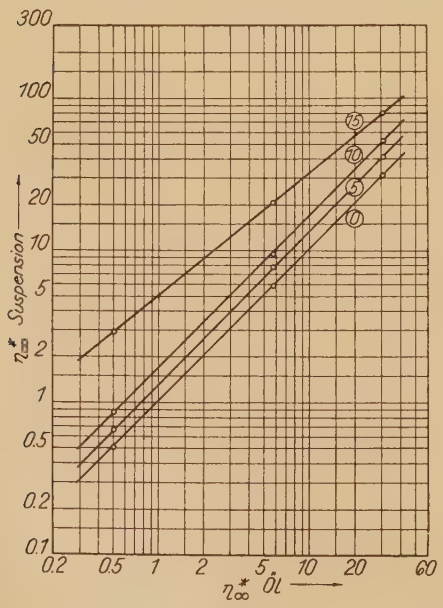


Fig. 33. Abhängigkeit des $\log \eta_\infty^*$-Wertes der Pigmentsuspensionen vom $\log \eta_\infty^*$-Wert der zum Suspendieren gebrauchten Öle. Bleichromat, zermahlen.
(Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Bleichromat in Proz. an.)

Für seine Anreibungen dienten dieselben Öle wie bisher: dünnes Standöl und Leinöl. Alle Suspensionen wurden bei der Versuchstemperatur von 20° C untersucht, die Suspensionen in Standöl auch bei 50° C. Die Versuche wurden unterteilt in solche, bei denen die Öle ohne Zusatz verwendet wurden, und solche, bei denen die zur Herstellung der pigmentreichen Ausgangspasten gebrauchten Öle mit 1,3 Proz. α-Krotonsäure, bezogen auf ZnO, versetzt waren. Die Beziehungen von $\log \eta_\infty^*$/ Vol.-Proz. Zinkweiß zeigt Fig. 34. (Die Kurven-

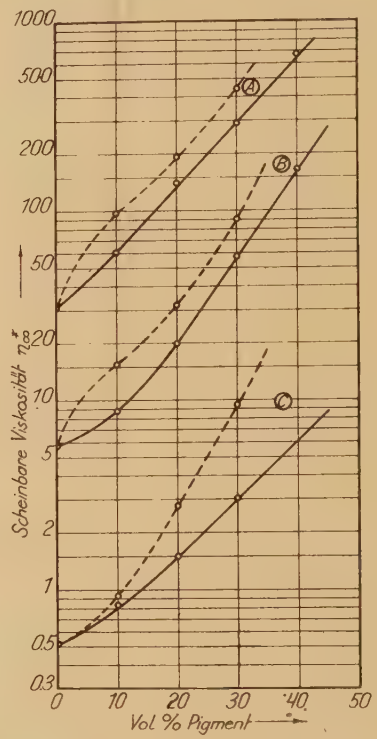


Fig. 34. Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität η_∞^* vom Volumenanteil Pigment. Zinkweiß.
———— ohne Krotonsäure,
— — — — mit Krotonsäure.
(A) Standöl; 20° C.
(B) Standöl; 50° C.
(C) Leinöl; 20° C.

züge, die sich auf die krotonsäurehaltigen Suspensionen beziehen, sind gestrichelt wiedergegeben.) Man erkennt deutlich die Wirkung des α-Krotonsäurezusatzes: bei allen Zinkweißgehalten ist die Viskosität höher als bei Abwesenheit dieses Zusatzmittels. Auch die Gestalt des Kurvenzuges wird durch α-Krotonsäure beeinflußt, wie die Kurvenzüge der Standölsuspensionen erkennen lassen. In Gegenwart der α-Krotonsäure ist der Beginn des Kurvenzuges

...zu 10 Vol.-Proz. Zinkweiß zur Abszisse konkav ...krümmt, während bei ihrer Abwesenheit die ...ümmung konvex ist.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der ...bachtete Unterschied mit der Benetzung oder ...hl richtiger mit dem Flockungsgrad der Pig...ntteilchen zusammenhängt, auf den der Zusatz ...n α-Krotonsäure von ausgeprägter Wirkung ... α-Krotonsäure wird in der Technik gebraucht, ...n den Verlauf (die Glättung der Oberfläche ...ch dem Streichen) zu begünstigen. Der Ver...uf ist aber nur dann einwandfrei, wenn die ...gmentteilchen gut aneinander vorbeigleiten ...nnen, d. h. nicht geflockt sind. Daß bei der ...inölanreibung die Wölbung im Anfang des ...urvenzuges durch α-Krotonsäure nicht um...kehrt wird, steht nicht im Gegensatz zu dem ...esagten: eine Leinöl-Zinkweiß-Anreibung hat ...mlich auch nach α-Krotonsäurezusatz noch ...inen einwandfreien Verlauf.

Die Kurven zeigen im übrigen das gewohnte ...ld: die Gestalt der Kurvenzüge ist unabhängig ...n der Ölviskosität, lediglich bei Zusatz von ...Krotonsäure bildet die Kurve eine Ausnahme, ...i der Leinöl als Bindemittel diente. (Daß hier ...lektive Adsorptionen eine Rolle spielen werden, ...gt auf der Hand.)

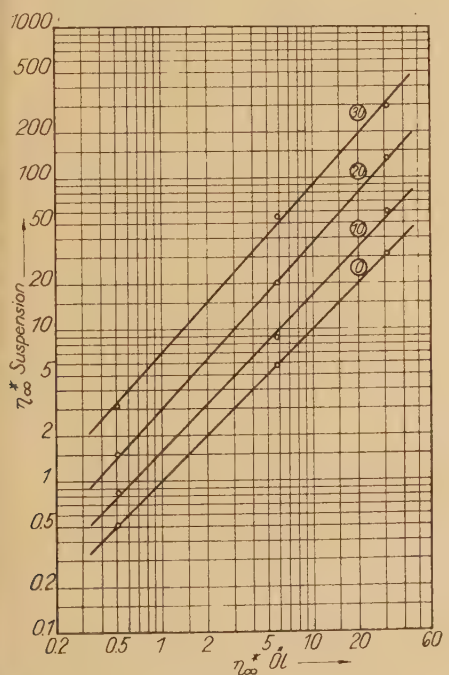


Fig. 35. Abhängigkeit des $\log \eta_\infty$*-Wertes der Pigmentsuspensionen vom $\log \eta_\infty$*-Wert der zum Suspendieren gebrauchten Öle. Zinkweiß. (Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Zinkweiß in Proz. an.)

Merkwürdigerweise ist von dieser Ausnahmestellung nichts mehr zu bemerken, wenn die $\log \eta_\infty$*-Werte der Suspensionen gegen die $\log \eta_\infty$*-Werte der Öle aufgetragen werden (Fig. 35, 36). Die zusammengehörigen Punkte lassen sich einwandfrei durch Geraden miteinander verbinden.

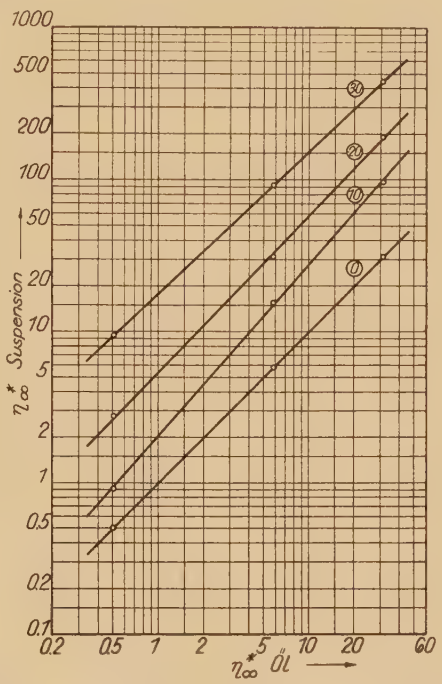


Fig. 36. Abhängigkeit des $\log \eta_\infty$*Wertes der Pigmentsuspensionen vom $\log \eta_\infty$*-Wert der zum Suspendieren gebrauchten Öle. Zinkweiß mit α-Krotonsäure.
(Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Zinkweiß in Proz. an.)

Die Versuche mit Zinkweiß lehren also, daß sich die aufgefundenen Fließgesetze nicht ändern, wenn das Pigment mit dem Suspensionsmittel chemisch zu reagieren vermag. Sie lehren aber zugleich, daß die Gesetzmäßigkeiten nur für vergleichbare Suspensionen Gültigkeit besitzen.

Nachdem sich die log-log-Beziehung immer wieder bewährt hat, darf man wohl annehmen, daß in ihr eine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck kommt. Es ist deshalb von Interesse einmal festzustellen, in welcher Weise der Anstieg der Geraden, d. h. der Tangens des Winkels β, den die Geraden mit der Abszisse einschließen, vom Pigmentgehalt der Suspensionen abhängt (Fig. 37).

Wie Fig. 37 erkennen läßt, unterscheiden sich die einzelnen Pigmente durch die Größe tg β deutlich voneinander. Bei Zinkweiß kommt zu-

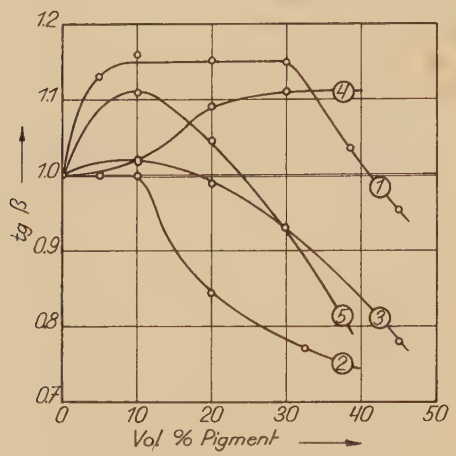


Fig. 37. Abhängigkeit der Größe tg β vom Volumenanteil Pigment.
(1) Titanweiß. (2) Bleichromat.
(3) Glimmer. (4) Zinkweiß
(5) Zinkweiß mit α-Krotonsäure.

dem der Zusatz von α-Krotonsäure klar zum Ausdruck, durch deren Einwirkung die Oberfläche der ZnO-Teilchen offenbar andere Eigenschaften bekommt. Die Beziehung tg β/Vol.-Proz. Pigment kann also ebenso zur Kennzeichnung der angeriebenen Pigmente dienen wie die Beziehung log η_∞*/Vol.-Proz. Pigment. Sie ist überdies ein konzentrierter Ausdruck der Fließeigenschaften der suspendierten Pigmente: mit Hilfe der tg β/Vol.-Proz.-Kurve und irgendeiner log η_∞*/Vol.-Proz.-Kurve kann man sämtliche Viskositäten errechnen, die bei einem willkürlichen Gehalt an Pigment und einer willkürlichen Ölviskosität erhalten werden.

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Beziehung, die die Werte log η_∞* der Suspensionen mit den Werten log η_∞* der Öle verbindet, ganz offenbar ihre Grenzen hat. Das erhellt u. a. daraus, daß die Geraden meist bei höheren Pigmentgehalten flacher als bei niederen verlaufen, sich also bei ihrer Verlängerung schneiden. Bei ungewöhnlich zähflüssigen Ölen (d. h. bei Stoffen, die man normalerweise nicht mehr als Flüssigkeiten bezeichnen wird) müßte also — wenn die log-log-Beziehung hier noch gültig wäre — die Viskosität η_∞* durch Erhöhung des Pigmentgehaltes abnehmen, was offenbar völlig sinnlos ist.

Wie die log-log-Geraden zu einer Diskussion herausfordern, so tun es nicht minder die Geraden, die man beim Auftragen von log η_∞* gegen den Kehrwert der Schergeschwindigkeit erhält.

Man könnte geneigt sein, die Abhängigkeit der gemessenen scheinbaren Viskosität η* (vgl. S. 69) von der Schergeschwindigkeit D in Zusammenhang mit dem Verlauf der Pigmentanreibungen zu bringen. Die Neigung der Geraden — der Neigungswinkel möge mit α bezeichnet werden — wächst in der Tat mit steigendem Pigmentgehalt, genau wie der Verlauf mit steigendem Pigmentgehalt abzunehmen pflegt. Die Neigung ist bei Leinöl als Bindemittel im allgemeinen größer als bei Standöl und wird noch durch das Mineralöl übertroffen, ganz so wie pigmenthaltiges Leinöl einen schlechteren Verlauf als pigmenthaltiges Standöl aufweist und pigmentiertes Mineralöl, bei höheren Pigmentgehalten, überhaupt nicht mehr zu verlaufen vermag. Fig. 38 zeigt die gefundenen tg α-Werte

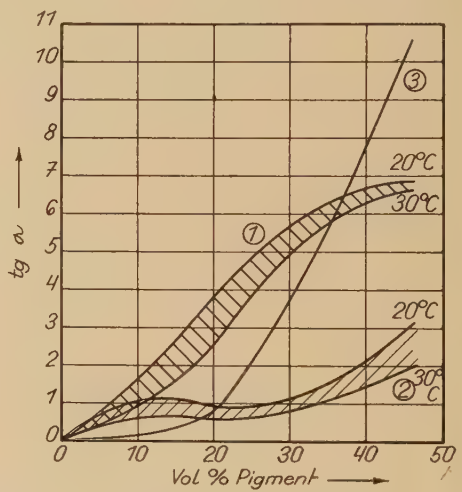


Fig. 38. Abhängigkeit der Größe tang α vom Volumenanteil Pigment.
(1) Titandioxyd in Leinöl.
(2) Titandioxyd in Standöl.
(3) Titandioxyd in Mineralöl.

gegen den Volumengehalt Titandioxyd aufgetragen. Man erkennt die großen Unterschiede zwischen Leinöl und Standöl und den starken Anstieg von tg α bei Zunahme des Volumengehaltes Pigment; auch die Sonderstellung des Mineralöles kommt einwandfrei zum Ausdruck.

Eines aber darf man nicht außer acht lassen: die gefundenen Viskositätswerte sind bei den hohen Schergeschwindigkeiten und den hohen Schubspannungen erhalten worden, wie sie für die Messungen mit dem Bandviskosimeter kennzeichnend sind, der Verlauf der Farbe, d. h. die Glättung der Oberfläche infolge der Oberflächenspannung, geht aber bei sehr kleinen Schergeschwindigkeiten und unter dem Einfluß sehr geringer Kräfte vor sich, die in einer ganz anderen Größenordnung liegen. Die Vielzahl der beim Fließen wirksamen Einzelvorgänge läßt

doch keineswegs eine Extrapolation von den irkungen großer Kräfte auf die Wirkungen nur ringer Kräfte zu.

Zur Erläuterung des Gesagten mögen Fig. 39, und 41 dienen. Fig. 39 und 40 zeigen die skositätswerte von Kalziumsulfat-Suspensionen Leinöl und Standöl, deren Pigment besonders arke Thixotropie der Suspensionen zur Folge hat. m Vergleich ist eine alte, schon besprochene essung mit aufgeführt, nämlich die der 10 Vol.-roz. Zinkweiß enthaltenden, mit α-Krotonsäure rsetzten Standölemaille. Fig. 41 zeigt die Vis-sitätswerte der 20 Vol.-Proz. ZnO enthaltende inölsuspension vor und nach Zusatz von 0,5 Proz. asser sowie nach Zusatz von α-Krotonsäure.

Ein Blick auf die Figuren läßt erkennen, daß r Anstieg der Geraden mit dem Verlauf der uspensionen nichts zu tun haben kann. Wird ispielsweise der Leinöl-Zinkweißsuspension mit) Vol.-Proz. Zinkweiß 0,5 Proz. Wasser zugesetzt, wird die Gerade, die die Meßpunkte miteinander verbindet, nicht steiler, sonder flacher. Der erlauf der Suspension wird aber nicht besser, ie jedem Fachmann bekannt ist. (Nur nebenbei ii auf den überraschend starken Anstieg des η_∞*-Wertes durch den geringfügigen Wasserzusatz hingewiesen.)

Den bei Kalziumsulfat gefundenen Geraden tt gewiß nicht die Tatsache zu entnehmen, daß selbst die Suspensionen mit nur kleinen Mengen Pigment keinen Verlauf zeigen. Freilich gibt Standöl einen geringeren Anstieg der Geraden als Leinöl, wie das bei den anderen Pigmenten auch der Fall ist (siehe Fig. 38), aber auch bei den Kalziumsulfat-Standölsuspensionen kann man nicht von einem irgendwie vorhandenen Verlauf sprechen. Ganz im Gegensatz dazu steht die nur 10 Vol.-Proz. Zinkoxyd enthaltende, mit α-Krotonsäure versetzte Standölsuspension. Die

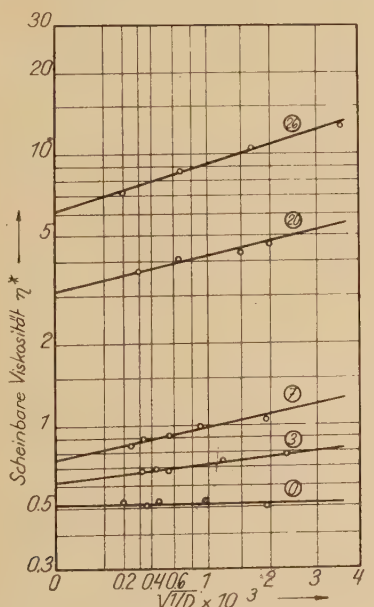


Fig. 39. Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität η^* von der Schergeschwindigkeit D. Kalziumsulfat in Leinöl bei 20° C.
Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Kalziumsulfat in Proz. an.)

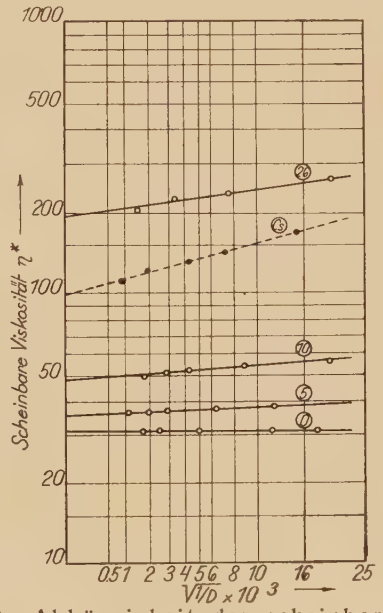


Fig. 40. Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität η^* von der Schergeschwindigkeit D. Kalziumsulfat in Standöl bei 20° C.
Gestrichelt: 10 Vol.-Proz. Zinkweiß mit α-Krotonsäure in Standöl bei 20° C.
(Die in den Kreisen eingetragenen Zahlen geben den Volumenanteil Kalziumsulfat in Proz. an.)

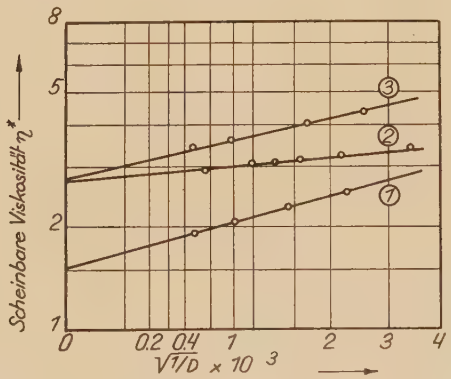


Fig. 41. Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität η^* von der Schergeschwindigkeit D.
(1) 20 Vol.-Proz. Zinkweiß in Leinöl.
(2) 20 Vol.-Proz. Zinkweiß + 0,5 Proz. Wasser in Leinöl.
(3) 20 Vol.-Proz. Zinkweiß + α-Krotonsäure in Leinöl.

gemessenen η^*-Werte geben eine Gerade, deren Neigungswinkel gewiß nicht besonders klein ist, aber der Verlauf dieser Suspension ist vorzüglich.

Es ist somit klar, daß man keinesfalls in der Lage ist, aus den Fließerscheinungen, wie sie bei hohen Schergeschwindigkeiten unter der Einwirkung großer Schubspannungen auftreten, auf solche bei geringen Schergeschwindigkeiten unter dem Einfluß geringer Kräfte zu schließen.

Zum Schluß seien der Vollständigkeit halber in Fig. 42 die bei den Kalzium-Sulfatsuspen-

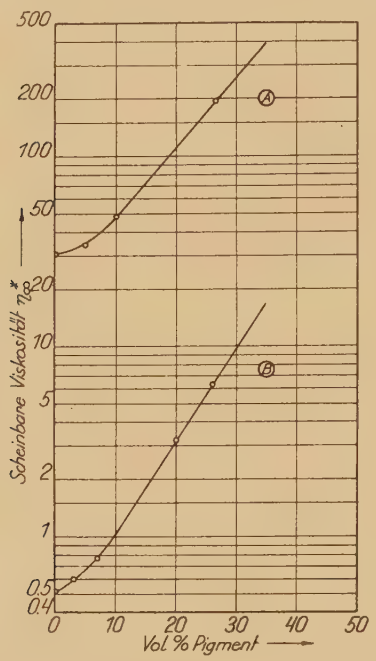


Fig. 42. Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität η_∞^* vom Volumenanteil Pigment. Kalziumsulfat.
(A) Standöl; 20° C.
(B) Leinöl; 20° C.

sionen erhaltenen Werte für log η_∞^* gegen den Volumengehalt Pigment aufgetragen. Wie die Kurvenzüge der anderen Pigmente zeigen auch diese die ihnen eigentümliche gleiche Gestalt unabhängig von der Ölviskosität.

Die Feststellungen, die bei der Untersuchung der verschiedenen Suspensionen gemacht wurden, mögen noch einmal kurz wiedergegeben werden:

Die Zunahme von η_∞^* mit dem Pigmentgehalt, d. h. die Gestalt des Kurvenzuges log η_∞^*/Vol.-Proz.-Pigment, ist kennzeichnend für das Pigment; sie ist rechnerisch nicht einfach zu erfassen.

Die Art der Zunahme von η_∞^* mit dem Pigmentgehalt — die Gestalt des Kurvenzuges, log η_∞^*/Vol.-Proz.-Pigment — ist von der Viskosität des Öles und seiner chemischen Beschaffenheit unabhängig, sofern nicht eine chemische Umsetzung zwischen Öl und Pigment stattfindet.

Wird log η_∞^* der Suspension gegen log η_∞^* des Öles aufgetragen, mit dem die Suspension hergestellt ist, so ergibt sich stets eine Gerade. Die Lage und der Anstiegswinkel β dieser Geraden sind abhängig vom Pigmentgehalt der Suspension und der Art des benutzten Pigments; sie sind unabhängig von der Art des Öles, sofern nicht eine chemische Umsetzung zwischen Öl und Pigment stattfindet.

Es läßt sich also ein für das Pigment kennzeichnender Kurvenzug gewinnen, wenn die Größe tg β gegen den Volumenanteil Pigment der Suspension aufgetragen wird.

Die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität η^* von der Schergeschwindigkeit D ist im Bereiche hoher und niedriger Schergeschwindigkeiten verschieden. Sie wird nicht nur vom Pigment, sondern auch vom Öl bestimmt.

Zusammenfassung (zweiter Teil).

Messungen an Leinölstandöl mit nur 10 Vol.-Proz. suspendiertem Titandioxyd-Pigment erweisen sich auch noch bei den hohen Schergeschwindigkeiten des Bandviskosimeters als anomal fließend. Die Meßwerte lassen sich nach Wo. Ostwald mindestens genau so gut wiedergeben wie nach Bingham. Messungen an Mineralöl mit 45 Vol.-Proz. Titandioxyd lassen sich nur nach Bingham gradlinig wiedergeben. Für die vergleichenden Untersuchungen wird deshalb die Bingham'sche Darstellung vorgezogen.

Die deutliche, aber verschieden starke Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität η^* von der Schergeschwindigkeit D macht einen direkten Vergleich der gefundenen η^*-Werte unmöglich. Zur Beseitigung des störenden Anteils der im η^*-Wert vorhandenen Anomalien wird nach einem besonderen Verfahren auf die Schergeschwindigkeit Unendlich extrapoliert.

Über die Richtigkeit der η_∞^*-Werte lassen sich unmittelbar keine Aussagen machen. Die Brauchbarkeit der η_∞^*-Werte aber geht aus den übersichtlichen Gesetzmäßigkeiten hervor, denen die η_∞^*-Werte im Gegensatz zu den nicht extrapolierten η^*-Werten gehorchen:

Der Verlauf des Kurvenzuges: log η_∞^*/Vol.-Proz. Pigment ist unabhängig von der Viskosität des Öles, in dem das Pigment suspendiert ist, sofern kein chemischer Umsatz eintritt. An Titandioxydsuspensionen wird gezeigt, daß auch Ersatz von pflanzlichem durch mineralisches Öl den Kurvenverlauf nicht beeinflußt.

Der Verlauf der Kurve: log η_∞*/Vol.-Proz. ment ist für die Form der suspendierten Teil- n kennzeichnend.

Die Gesetzmäßigkeit, die die Viskosität η_∞* Suspension mit der des Öles verbindet, ist ffach: man erhält stets Geraden, wenn man die rte für log η_∞* der Suspensionen gleichen mentgehalts gegen die Werte für log η_∞* er Öle aufträgt. Tritt zwischen Öl und Pig- nt eine chemische Umsetzung ein (α-Kroton- re in Zinkweißsuspensionen), so ergeben sich ar andere η_∞*-Werte, die Geradlinigkeit der -log-Beziehung aber bleibt erhalten.

Die Lage und der Anstiegswinkel β der raden sind abhängig von der Art des Pigments d seinem Volumenanteil an der Suspension. Die rven: tg β/Vol.-Proz. Pigment sind für die gmente also ebenso kennzeichnend wie die rven: log η_∞*/Vol.-Proz. Pigment.

Es ist nicht möglich, aus der Abhängigkeit r scheinbaren Viskosität bei hohen Scher- schwindigkeiten und großen Schubspannungen f die Abhängigkeit bei niederen Schergeschwin- gkeiten und kleinen Schubspannungen zu nließen.

* * *

Die vorliegende Arbeit zeigt, wie es möglich , mit Hilfe eines einfachen Meßgerätes auch da ersichtliche Gesetzmäßigkeiten aufzudecken, wo die Fließvorgänge überaus verwickelt erscheinen. Man darf wohl annehmen, daß es mit Hilfe des Bandviskosimeters gelingen wird, noch weitere erfolgreiche Vorstöße in unvollkommen erforschte Gebiete der Fließkunde vorzunehmen.

* * *

Dem Reichsamt für Wirtschaftsaufbau und dem Fachausschuß für Anstrichtechnik beim Verein Deutscher Ingenieure möchten wir für die Geldmittel danken, die Sie uns zur Durchführung der Arbeit zur Verfügung gestellt haben. Herrn Dr. Vogelpohl sind wir für seine Anregungen, die mathematische Behandlung des Bandviskosimeters betreffend, zu Dank verpflichtet.

Folgende Firmen überließen uns die bei den Untersuchungen gebrauchten Pigmente: Titangesellschaft G. m. b. H., Leverkusen; Elektro-Glimmer- und Preßwerk Scherb & Schwer K. G. Berlin-Weißensee; vorm. Jaroslaw; Vereinigung Deutscher Zinkfarbenfabrikanten, Oberhausen (Rheinland); Siegle & Co., G. m. b. H., Stuttgart; Untersuchungs- und Forschungslaboratorium für Lacke und Farben, Dr. Zeidler, Berlin. Für das Bandviskosimeter stellten uns Bänder zur Verfügung: I. G. Farbenindustrie A. G., Filmfabrik, Wolfen; AEG Henningsdorf, Ost-Havelland; Hachenberger Sandvik G. m. b. H., Berlin-Wilmersdorf; Aluminiumwalzwerk Singen G. m. b. H., Singen-Hohentwiel. Den Firmen sei für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen unser Dank ausgesprochen.

Für die Anteilnahme bei der Durchführung der Versuche und für die Förderung der experimentellen Arbeiten sei Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs auch an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie, Breda (Holland).

ur Frage der mizellaren oder makromolekularen Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates.

Von H. L. Bredée (Breda, Holland). (Eingegangen am 21. Oktober 1940)

1. Problemstellung.

Der Na-Dithiokarbonsäurezelluloseester, das ellulosexanthogenat, wird heute täglich in illionen kg als Zwischenprodukt bei der Viskose- unstseidefabrikation hergestellt. Diese große chnische Bedeutung erklärt die eingehende earbeitung, welche das Zellulosexanthogenat on allen Seiten erfahren hat. In den Industrie- boratorien liegen unzweifelhaft zahlreiche Unter- uchungsergebnisse vor, die nicht der Öffentlich- eit preisgegeben worden sind. Auch die „offi- elle" Wissenschaft hat sich tiefgehend mit dem anthogenat befaßt.

Mit Lieser (1) können wir die heutigen ichtigsten Fragen beim Zellulosexanthogenat ie folgt zusammenfassen: Einmal, ob und in elchem Umfange im festen Zustande sich mizellare Oberflächenreaktionen abspielen, zum zweiten, ob das Zellulosexanthogenat unter Erhaltung der ursprünglichen Mizellen[1]) in Lösung zu gehen vermag oder ob eine Aufteilung bis zu den isolierten Makromolekülen eintritt, und zum dritten, ob etwa unter Zerstörung der mizellaren Struktur in Lösung gegangenes Xanthogenat bei seiner Regenerierung in Form der ursprünglichen Kristallite wiedererscheint. Hinzuzufügen ist, inwieweit die Polydispersität der Zellulose einen Einfluß ausübt, und inwieweit der Dispersitätsgrad (Assoziationsgrad) in verdünnten und in konzentrierten Lösungen ein verschiedener ist.

[1]) Unter Mizellen werden in nachfolgender Arbeit nur röntgenoskopisch als kristallin erwiesene Teilchen verstanden.

Die Beantwortung dieser Fragen ist nicht nur deshalb wichtig, daß man das Xanthogenat und die aus ihm regenerierte Hydratzellulose dann in ein gewisses System einordnen kann. Bedeutender ist, daß man aus einer besseren Vorstellung über die Struktur der regenerierten Zellulosefäden hoffentlich zu einer tieferen Einsicht in die technischen Möglichkeiten der betreffenden Fadengestaltung gelangen kann.

Der Kunstseidetechniker muß konstatieren, daß die führenden Forscher sich noch nicht geeinigt haben über die Beantwortung der oben skizzierten kolloidchemischen Streitfragen. Der Mizellcharakter der Xanthogenatbildung, -dispergierung und -koagulierung wird heute am kräftigsten von Lieser (2) und in anderer Form von Schramek (3) verfochten, während Staudinger (4) und seine Schule den Beweis für den makromolekularen Charakter der genannten Vorgänge geliefert zu haben behaupten.

Die genannten Forscher gehen bei ihrer Beweisführung von ganz verschiedenen Methoden aus, und es bleibt dabei als eine Lücke zu betrachten, daß sie zu wenig bemüht sind, das von ihren Gegnern herangeführte Tatsachenmaterial auch nach ihrer eigenen Betrachtungsweise zu deuten. So sagen z. B. Staudinger und Zapf (4), mit Rücksicht auf die Ergebnisse ihrer viskosimetrischen Untersuchung der Xanthogenatlösungen: „Damit ist eine Streitfrage, die die Zellulosechemie in den letzten 10 Jahren beschäftigt hat, erledigt", ohne die hiermit in Widerspruch stehenden Befunde von Schramek bei der röntgenoptischen Untersuchung des Xanthogenates näher zu erklären. Auch bei seiner Kritik der Arbeiten von Lieser beschäftigt Staudinger (5) sich nicht eingehend mit den bestrittenen Tatsachen selbst. Umgekehrt trägt die „Sicherheit", mit der Lieser und Schramek auf eine mizellare Oberflächenreaktion schließen, zu wenig dem Viskositätsmaterial von Staudinger Rechnung.

Solange es noch experimentelle Beobachtungen gibt, die anscheinend nicht mit der Mizellartheorie gedeutet werden können, oder umgekehrt nicht mit einer makromolekularen Vorstellungsweise in Einklang zu setzen sind, kann sich der aufklärungsbedürftige Fachmann nicht ohne Vorbehalt zu einer der beiden Theorien bekennen.

Kratky (6) hat die verschiedenartigen Auffassungen über den Aufbau und die Reaktionsweisen der Zellulose neuerdings in besonders klarer Weise objektiv nebeneinander gestellt, wobei er auch das Zellulosexanthogenatproblem ausführlich bespricht. Wir wollen im folgenden dieses Problem mehr kritisch betrachten, und dabei den Versuch machen, zu untersuchen, ob die Tatsachen grundsätzlich mit der Annahme einer makromolekularen Reaktionsweise vereinbar sind. Unter Berücksichtigung eigener Beobachtungen kommen wir dabei zu dem Schlusse, daß bei der Bildung und den weiteren Umsetzungen des Zellulosexanthogenates im Prinzip nicht nur inter-, sondern auch intrakristalline Vorgänge sich abspielen können, so daß die Berechtigung der makromolekularen Betrachtungsweise nicht abgelehnt werden kann.

§ 2. Die Bildung des Zellulosexanthogenates.

a) Chemische Untersuchungen.

Lieser (7) meint festgestellt zu haben, daß bei der Xanthogenierung von Alkalizellulose mit großem Überschuß an CS_2 Produkte entstehen, welche einem Verhältnis von 1 CS_2:2 $C_6H_{10}O_5$ entsprechen. Das heißt, von den sechs Hydroxylen einer Zellobioseeinheit vermag optimal nur 1 OH mit CS_2 unter Xanthogenatbildung zu reagieren. Wenn wir unter Xanthogenierungsgrad (X.G.) die Anzahl Mole CS_2 verstehen, welche esterartig pro 100 $C_6H_{10}O_5$-Einheiten aufgenommen werden, kommt Lieser also zum maximalen X.G. von 50 (präzisiert 55). Der höchst denkbare X.G. wäre 300.

Dieses Verhältnis 1:2 wird auch bei einigen anderen Reaktionen der Zellulose gefunden, und Lieser betrachtet es als ein pseudo-stöchiometrisches Verhältnis. Nach ihm ist dieses Ergebnis nur mit einer plausiblen Vorstellungsweise zu verbinden, nämlich der einer räumlichen Reaktionsweise, wobei nur die an der mizellaren Oberfläche der Zellulose gelegenen Hauptvalenzketten den Reaktionsmitteln zugänglich sind und die im Mizellinnern prinzipiell nicht von der Reaktion erfaßt werden. Das Verhältnis der OH-Gruppen an der Mizelloberfläche zu denen im Innern ist hierbei ungefähr wie 1:1.

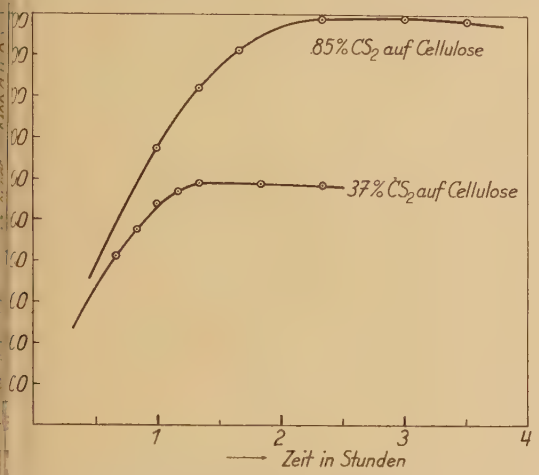
Es ist aber unrichtig, daß bei der Xanthogenierung von normaler Alkalizellulose der CS_2 nur bis zu einem X.G. von rund 50 aufgenommen wird. Schon Weeldenburg (8) sagt, daß man mit Überschuß von CS_2 leicht zu der Verbindung 1 CS_2:1 $C_6H_{10}O_5$ gelangen kann.

Viele Jahre zurück haben wir auch schon Versuche ausgeführt, wobei wir die Xanthogenatbildung von normaler, auf der in der Technik üblichen Weise hergestellten Alkalizellulose als Funktion des CS_2-Zusatzes und der Zeit, bei konstant gehaltener Temperatur, studiert haben. Es hat sich dabei ergeben, daß bei Überschuß

(CS_2 Xanthogenate entstehen, welche als rmale Zusammensetzung 1 CS_2:1 $C_6H_{10}O_5$, sehr genau den X.G. 100 besitzen

$$C_6H_7O_2(OH)_2 \cdot O \cdot CS \cdot SNa.$$

Bildung dieser Xanthogenate verläuft ganz ohne jegliche Verzögerung. In Fig. 1 ist Kurve dargestellt für den zeitlichen Verlauf Reaktionsvorganges bei CS_2-Überschuß



II. Xanthogenierungsgrad als Funktion der Zeit nd der Menge Schwefelkohlenstoff bei 30° C.

Proz. CS_2 bezogen auf das Gewicht der ulose), neben der einer den Betriebsverhält- en entsprechenden Xanthogenierung, welche geringerem CS_2-Zusatz (37 Proz.) zu einem X.G. beinahe 60 führt. Der Verlauf beider Kurven anz ähnlich. Die Sulfidiertemperatur betrug C. (Für die Bestimmung des X.G. siehe er unten.)

Sogar bei noch höheren CS_2-Zusätzen als dem genannten wird kein höherer X.G. als erreicht, wird also beim festen Xanthogenat t mehr als 1 OH-Gruppe pro $C_6H_{10}O_5$ ver- rt. Wie Weeldenburg bemerkt, ist das treten von höher xanthogenierten Produkten ch verschiedene Autoren auch beschrieben, r die dabei benutzten Analysemethoden geben e Gewähr für Zuverlässigkeit der Resultate. der Nachsulfidierung in alkalischer Lösung l wohl Xanthogenierungsgrade über 100 bachtet worden, z. B. von Fink, Stahn und tthes (9) und von Schramek und Zeh- ch (10). Wir kommen hierauf sofort ausführ- zurück.

Es zeigt sich also, daß das Zellulosexantho- at grundsätzlich nicht in die von Lieser auptete Reaktionsklasse des 1:2-Verhält- es paßt. Das 1:2-Verhältnis wird ungefähr erreicht bei den Betriebsxanthogenaten, wobei man sich mit einem entsprechenden X.G. von 50 bis 60 begnügen kann.

Die Größe der mizellaren Oberfläche ist außerdem für verschiedene Zellulosepräparate kein fester Begriff. Das Verhältnis Oberfläche: Mizellinneres müßte sich bei den individuellen Mizellen von Lieser mit dem Polymerisationsgrad (Mizellgröße) ändern. Der in Fig. 1 dargestellte Reaktionsverlauf bezog sich auf eine gereifte Alkalizellulose vom Durchschnittspolymerisationsgrad 330 [bestimmt nach Staudinger (4)]. Daneben haben wir auch ganz ungereifte Alkalizellulose mit D.P. 730 unter den gleichen Bedingungen sulfidiert. Dabei wurde ebenfalls ein maximaler X.G. von scharf 100 glatt erreicht. Eine rein mizellare Oberflächenreaktion hätte in diesem Falle einen niedrigeren X.G. ergeben sollen. Die vollständige Xanthogenierung der festen Alkalizellulose ist also keine Stütze für die mizellare Reaktionsweise.

Lieser (11) selbst findet bei der Sulfidierung von Alkalizellulose aus regenerierter Zellulose (Bemberg-Kunstseide) auch einen über 50 ansteigenden X.G. bei fortgesetzter CS_2-Einwirkung. Er erklärt diesen durch eine Auflockerung des inneren Mizellverbandes durch die stattgefundene Auflösung und Wiederausfällung der regenerierten Zellulose. Lieser sagt: „Es wird schließlich ein Sulfidierungsgrad erreicht, der zahlenmäßig und zur Hauptsache wohl auch in Wirklichkeit dem permutoiden (Sperrung von uns. Br.) Monoxanthogenat entspricht."

Aber auch bei der nativen Zellulose haben unsere oben beschriebenen Versuche unzweideutig ein ähnliches Verhalten bewiesen. Übrigens kann man Lieser entgegenhalten, daß, wenn in der regenerierten Zellulose (Kunstseide) der Ordnungsgrad bzw. die Dichte der mizellaren Packung geringer ist als in der gewachsenen Faser, diese mizellare Destrukturierung doch durch die Xanthogenierung und darauf folgendes Lösen verursacht sein muß!

Wir wollen jetzt einen Versuch machen zur Deutung des gefundenen 1:1-Verhältnisses bei der vollständigen Xanthogenierung der festen Alkalizellulose.

Unsere Alkalizellulose hatte vor der Sulfidierung die Zusammensetzung 29,6 Proz. Zellulose mit 15,0 Proz. NaOH. Aus dieser Analyse berechnet sich ein Verhältnis von 1 $C_6H_{10}O_5$: 2 NaOH. Nach der erschöpfenden Sulfidierung ist 1 Na an die Xanthogenatgruppen chemisch gebunden. Neben Xanthogenat entsteht aber

auch Na_2CS_3, und aus der Analyse unseres Xanthogenates läßt sich berechnen, daß 0,8 Na pro $C_6H_{10}O_5$ durch die Trithiokarbonatbildung gebunden ist. (Die sulfidierte Alkalizellulose enthielt 11,70 Proz. CS_2 als Xanthogenat und 4,70 Proz. CS_2 in der Form von Na_2CS_3 gebunden.) Hieraus ergibt sich ohne weiteres, daß von den 2 Na pro $C_6H_{10}O_5$ nur noch 0,2 Na pro $C_6H_{10}O_5$ „frei" ist, und, daß infolgedessen der Xanthogenierungsgrad der festen Alkalizellulose notwendig auch niemals über praktisch 100 (1 CS_2: 1 $C_6H_{10}O_5$) wachsen kann, da kein Na mehr für die CS · SNa-Bildung zur Verfügung steht.

Die Anschauung von Schramek und Zehmisch (10), daß es auch bei größter CS_2-Konzentration nicht möglich ist, im Faserverband die OH-Gruppen der kristallinen Bereiche zur Reaktion zu bringen, und daß dieses erst gelingt durch Weitersulfidieren in alkalischer Lösung, wodurch neue freie OH-Gruppen verfügbar werden, oder durch das molekulare Lösen in den bekannten Lieser'schen großmolekularen quaternären Ammoniumbasen, ist also ihrer Grundlagen beraubt. Das feste Xanthogenat kann ja überhaupt nicht mehr als 1 CS_2: 1 $C_6H_{10}O_5$ binden, und das Ausbleiben höherer Sulfidierstufen braucht gar keinen Beweis zu bilden für die Blockierung der innerkristallinen OH-Gruppen infolge ihres Gitterverbandes.

Es bleibt nun die wichtige Frage zu beantworten, wie die Xanthogenatgruppen (1 CS_2: 1 $C_6H_{10}O_5$) über die Glukosegruppen in der Mizelle verteilt sind. Diese Frage hängt eng mit der der Verteilung des Na zusammen.

Über die stöchiometrische Zusammensetzung des kristallinen Teiles der Natronzellulose I laufen die Meinungen noch auseinander. Nach Hess, Trogus und Schwarzkopf (12) hat die Alkalizellulose I die Zusammensetzung 1 $C_6H_{10}O_5 \cdot 1$ NaOH + H_2O. Bei dieser Annahme muß in unserer Alkalizellulose (2 Na: 1 C_6) das andere Na in der „Außenflüssigkeit", und wohl hauptsächlich an der Mizelloberfläche adsorbiert vorhanden sein. An der Mizelloberfläche befinden sich also dieses letzte Na und 0,5 gittermäßig gebundenes Na (mit Lieser annehmend, daß die Mizelloberfläche rund die Hälfte aller $C_6H_{10}O_5$-Einheiten umfaßt), in Summa also 1,5 Na: 1 $C_6H_{10}O_5$. Da im Xanthogenat 1,8 Na pro $C_6H_{10}O_5$ in Reaktion getreten ist (siehe oben), muß also auch das Innere des Kristalliten bei der Xanthogenatbildung mit beteiligt sein, da das an der Oberfläche vorhandene Na ungenügend ist. Es ist das wahrscheinlichste, daß pro $C_6H_{10}O_5$-Einheit 1 Xanthogenatgruppe permutoid gebildet ist, gemäß der Zusammensetzung der Alkalizellulose 1 $C_6H_{10}O_5$ · 1 NaOH. Lieser selbst (s. o) ist auch dieser Meinung.

Schramek (13) kann sich indessen der Annahme von Hess (c. s.) nicht anschließen, und betrachtet für den gittermäßig geordneten Teil der Natronzellulose I die Zusammensetzung 2 $C_6H_{10}O_5 \cdot 1$ NaOH + mindestens 2 H_2O als wahrscheinlicher. Trifft dies zu, dann befinden sich an der Mizelloberfläche in Summa 1,5 + 0,25 = 1,75 Na, berechnet pro $C_6H_{10}O_5$-Gruppe. Diese Menge ist beinahe genügend für die bei der Xanthogenat- und Na_2CS_3-Bildung wirklich verbrauchte Menge von 1,8 Na pro $C_6H_{10}O_5$. Ein nur an der Mizelloberfläche sich abspielender Xanthogenierungsvorgang wäre dann nach diesen Zahlen als möglich zu betrachten. Dafür ist dann Bedingung, daß auch das adsorptiv gebundene NaOH bei der Xanthogenatbildung mit in Reaktion getreten ist.

Wir weisen darauf hin, daß die wirkliche Zusammensetzung des kristallinen Teiles der Natronzellulose I sehr schwierig zu bestimmen ist und daß Schramek nur eine größere Wahrscheinlichkeit für seine Formel als für die von Hess gegebene behaupten kann. Von Neale wird übrigens schon vor Hess, Trogus und Schwarzkopf auch als höchste wahre Alkalibindung der Zellulose 1 Mol NaOH je 1 Mol $C_6H_{10}O_5$ gefunden. Bei dieser Sachlage mag u. a. der Umstand, daß gereifte und ungereifte Alkalizellulose, mit verschiedener Größe der zugänglichen mizellaren Oberfläche, den gleichen Xanthogenierungsgrad 100 aufweisen, wohl zugunsten eines permutoiden, makromolekularen Durchreagierens bei der Xanthogenierung entscheiden.

Lieser (14) hat gefunden, daß bei der Methylierung (Ersatz der C · S · S Na-Gruppe durch CH_3) und darauf folgender Azetolyse eines Xanthogenates mit X.G. 50 noch unveränderte Zellobiose nachgewiesen werden kann. Aus dieser Feststellung schließt er auf eine mizellare Oberflächenreaktion, wobei der Mizellkern nicht von der Xanthogenierung betroffen wurde. Es wurde aber nur die Hälfte der zu erwartenden Menge Zellobiose-oktazetat gefunden, während das ebenfalls zu erwartende Dimethylzellobiose-hexazetat (aus der Mizelloberfläche stammend) gar nicht nachzuweisen war. Das Analysenresultat beweist nur, daß die Xanthogenierung irgendwie inhomogen verlaufen ist und nicht, daß notwendig nur die OH-Gruppen an der Oberfläche verestert worden sind. Durch Anwendung der gleichen

ttzungen auf ein vollständig sulfidiertes osexanthogenat (1 CS_2: 1 $C_6H_{10}O_5$) wäre zu heiden, ob die Xanthogenatgruppen homo- über die $C_6H_{10}O_5$-Gruppen der ganzen le verteilt sind (1 CS_2 pro 1 $C_6H_{10}O_5$), oder e vollständige Xanthogenierung nur an der loberfläche angegriffen hat, im letzten Falle Veresterung mehrerer OH-Gruppen an n $C_6H_{10}O_5$-Rest (durchschnittlich 2 CS_2: $H_{10}O_5$). Bis jetzt haben die vorliegenden achtungen Lieser's nach unserer Meinung Beweiskraft für das Fehlen von intra- allinen, makromolekularen Reaktionen bei Sulfidierung.

Obgleich unsere Überlegungen also eine ze für den Standpunkt von Staudinger n, können wir uns doch nicht vereinigen mit hne weiteres von Staudinger und Zapf (4) achten Bemerkung, daß die Xanthogenat- pen nicht gleichmäßig in der makromole- ren Zellulosekette verteilt sind, so daß mög- erweise ein Glukoserest mehrere, dafür andere kosereste keine Xanthogenatgruppen tragen. artige, durch keine Beobachtungen gestützte sagen, haben bei der Verwickeltheit des blems keinen aufklärenden Wert. In § 3 men wir ausführlich auf diese Frage zurück.

Die von uns benutzte Methode zur Bestim- ng des Xanthogenierungsgrades (X.G.) des en Xanthogenates war nicht die Bestimmung cels Diäthylchloracetamid nach Fink, Stahn Matthes (9), welche von Lieser, Schramek Zehmisch und auch von Staudinger ewendet worden ist, sondern eine viel ein- ere jodometrische Titration der Xantho- atgruppen. Wir haben dazu die schon von l und Dillenius (15) abgeänderte Methode h Eggert noch weiter verbessert, wodurch z zuverlässige reproduzierbare Werte erhalten den, welche ganz mit den nach der Methode rius oder durch alkalische H_2O_2-Oxydation vimetrisch bestimmten S-gehalten überein- nmen. Die Methode hat sich bei Tausenden Analysen vorzüglich bewährt.

Man verfährt dabei wie folgt:

Das abgewogene Xanthogenat ($\pm$ 1 g) wird in r zylindrischen Stöpselflasche mit ganz flachem den mit $\pm$ 50 ccm kalter ($\pm$ 5° C) gesättigter $_4$Cl-Lösung versetzt und mittels eines Glasstabs flachem Fuß zerknetet und zerdrückt. Nach genau inuten Kneten wird die NH_4Cl-Lösung durch einen sfiltertiegel abgegossen. Das knetweise Aus- chen des Xanthogenates wird hiernach noch 2 Min. mit frischer kalter NH_4Cl-Lösung wieder- t, wobei die auf dem Glasfiltertiegel liegenden ckchen auch wieder in die Stöpselflasche gespült den. Zum Schlusse wird das ausgewaschene, von $_3$ befreite Xanthogenat auf dem Glasfilter gesammelt und die NH_4Cl-Lösung abgesogen, wobei nur wenig Luft durchgesaugt werden darf.

Das Xanthogenat wird hierauf gelöst in 50 ccm 0,5 n NaOH. Man neutralisiert mit 1,5 n Essigsäure auf P.P. Die Lösung wird darauf unter kräftigem Rühren in ein Becherglas gegossen, worin man eine bekannte Menge 0,1 n Jodlösung (Überschuß) mit ca. 10 ccm 1,5 n Essigsäure in $\pm$ 250 ccm dest. Wasser vorgelegt hat. Unter Verwendung von Stärkelösung titriert man mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zurück. Nach Entfärben setzt man einen bekannten Überschuß 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zu und titriert wieder mit 0,1 n J-Lösung zur bleibenden Blaufärbung. 1 J entspricht 1 Xanthogenatgruppe, gemäß der Reaktionsgleichung:

$$2\ J + \text{Cell. Rest—O—CS} \cdot \text{SNa} \rightarrow$$
$$\text{Cell. Rest—O—CS—SS—CS—O} \cdot \text{Cell. Rest} + 2\ NaJ.$$

Bei dieser Reaktion wird Disulfid oder Xanthogen gebildet.

b) Röntgenographische Untersuchungen.

Die röntgenographische Untersuchung des Zellulosexanthogenates seitens Schramek scheint eine festere Stütze für die mizellare Reaktionsweise der Zellulose bei der Sulfidierung zu bilden. Schramek und Küttner (16) haben gefunden, daß bei Einwirkung von CS_2 als gesättigter Dampf auf faserige Natronzellulose I (die gewöhnliche Alkalizellulose-Modifikation) ein Xanthogenat entsteht, das bei der Röntgenanalyse Diagramme ergibt, die, wenn sie auch mitunter unscharf sind, das Röntgendiagramm der Natronzellulose I darstellen. In dem Quellungszustand, in welchem sich die Zellulosefaser nach ihrer vollständigen Umwandlung in Natronzellulose I befindet, wird also CS_2 anscheinend nur in die zwischen den Kristalliten liegenden Zwischenräume unter Bildung von oberflächlich xanthogenierten Mizellen aufgenommen. Auch die nicht gittermäßig geordneten Anteile können mitreagieren (Fransenmizelle nach Hermans, Kratky, Santer usw.).

Wie sehr diese Betrachtung auch gegen die makromolekulare Natur der Xanthogenierung zu sprechen scheint, hält doch dieser Beweis einer genaueren Analyse nicht stand.

Schramek und Küttner haben nämlich unterlassen, den X.G. ihrer in CS_2-Dampf xanthogenierten Ramiefaserbündel zu bestimmen. Hätten sie das getan, so hätten sie unzweifelhaft gefunden, daß die Natronzellulose nur sehr unvollständig sulfidiert war. Sie berichten nur, daß die Bündel, „mehrere Stunden" in eine mit CS_2 gesättigte Atmosphäre gebracht worden waren.

Vor einigen Jahren haben wir die Xanthogenierung von Alkalizellulose in CS_2-Dampf bei Zimmertemperatur, wobei eine kleine Partie Alkalizellulose über CS_2 stand, untersucht. Im

Gegensatz zu dem raschen Verlauf der Sulfidierung bei höherer Temperatur in der Baratte, wie dieser z. B. aus Fig. 1 hervorgeht, schreitet die Xanthogenierung auf diese Weise nur sehr langsam fort. Nach $4^1/_2$ Stunden Sulfidieren hat das Xanthogenat nur noch den X.G. 16 (also 1 CS_2: 6 $C_6H_{10}O_5$) erreicht. Nach 8 Stunden Sulfidieren beginnt das Xanthogenat schon sehr gelb zu werden (beträchtliche Bildung von Natrithiokarbonat) und hat einen X.G. von 35. Nach „mehreren Stunden" (Schramek) hat man also noch bei weitem nicht ein normales Betriebsxanthogenat erhalten, dessen X.G. bei ungefähr 50—60 liegt.

Daß das von Schramek und Küttner erhaltene Produkt einwandfrei in verdünnter Natronlauge löslich war, beweist nicht, daß es mit dem technischen Xanthogenat identisch war, wie die Autoren meinen. Unser, nach $4^1/_2$ Stunden erhaltenes Xanthogenat mit X.G. 16 löst sich ja makroskopisch auch scheinbar zu einer guten Viskose, und erst miskroskopisch sind viele stark gequollene, schöne Spiral-, Streifen- und Kugelstrukturen zeigende Fasern zu entdecken. Das nach 8 Stunden erhaltene Xanthogenat, X.G. 35, das also noch nicht den technisch benutzten X.G. erreicht hat, löst sich bereits auch mikroskopisch zu einer ziemlich guten Viskose.

Schramek und Küttner haben ihre Aufnahmen also nachweislich an sehr ungenügend sulfidierten Xanthogenaten ausgeführt, und daß diese noch vorwiegend das Diagramm der unveränderten Natronzellulose I zeigen, braucht daher nicht zu wundern.

Wie von Hess und Trogus (17) bewiesen worden ist, treten bei chemischen Umwandlungen von Zellulose (z. B. Nitrieren, Azetylieren) die ersten Andeutungen des Diagrammes des Reaktionsproduktes erst dann hervor, wenn 40 bis 60 Proz. der möglichen Reaktion stattgefunden hat. Zwischen 60 und 80 Proz. Reaktion beobachtet man Mischdiagramme, und erst bei 80 bis 90 Proz. Umsetzung tritt das neue Diagramm rein hervor.

Wenn man bedenkt, daß der CS_2 aus reaktionskinetischen Gründen am ehesten mit den nicht gittermäßig geordneten Ketten und mit der Mizelloberfläche in Reaktion treten kann und daß das zugleich einsetzende intramizellare Hineindiffundieren zu einer relativ geringeren Umsetzung geführt haben kann, so wird es klar, daß Schramek bei den sehr niedrig sulfidierten Produkten noch das Natronzellulosediagramm gefunden hat. Für die prinzipielle Entscheidung der Streitfrage ist also der erreichte Xanthogenierungsgrad von größter Bedeutung.

Die Untersuchungsergebnisse von Schramek und Küttner waren eine Bestätigung der schon von Hess und Trogus (18) erhaltenen Resultate bei der röntgenoptischen Analyse von Zellulosexanthogenat. Für diese letzten Untersuchungen gelten die gleichen Einwände gegen den erreichten X.G. der erhaltenen Produkte. Für höher xanthogenierte Stufen bemerken Hess und Trogus: „Bei längerer Einwirkung des CS_2 verlieren die Diagramme langsam an Intensität. Parallel damit verschleimen die Fasern in steigendem Maße."

Die diskutierten Untersuchungen bilden also keinen Beweis für die Unmöglichkeit des intramizellaren Durchreagierens bei vollständiger (jedenfalls genügender) Xanthogenierung der festen Alkalizelluose. Vgl. auch § 3, d.

c) Die Xanthogenierung in der Praxis.

Beim technischen Xanthogenat haben wir es inzwischen meistens mit einem X.G. von 50—60 zu tun, und es bleibt die Frage, wie diese Xanthogenatgruppen verteilt sein werden. Man darf wohl annehmen, daß der CS_2 ungefähr gleichmäßig an die nicht orientierten Bereiche (die Fransen im Sinne der Schramek'schen Fransenmizelle), die Oberfläche der ursprünglichen Mizellen und die Hauptvalenzketten aus dem Innern der ursprünglichen kristallinen Bezirke verestert sein wird. Vielleicht sind die OH-Gruppen im Mizellinnern etwas zurückgeblieben. Der Kurvenverlauf aus Fig. 1 für CS_2-Überschuß läßt aber keineswegs erkennen, daß nach Erreichung eines X.G. 50 auch nur einigermaßen eine Unstetigkeit in der Sulfidierungsgeschwindigkeit auftritt. Die Xanthogenierung des Mizellinnern verläuft also offenbar nicht nach, sondern für einen mehr oder weniger großen Teil gleichzeitig mit der der Oberfläche.

§ 3. Das Lösen des Zellulosexanthogenates.

a) Viskosimetrische Untersuchungen.

Nachdem im obenstehenden die Beweise für die ausschließlich mizellare Reaktionskinetik des festen Xanthogenates als unzulänglich gekennzeichnet sind, müssen wir nun auch annehmen, daß bei der Dispergierung des Xanthogenates in verdünnter Lauge eine Aufteilung bis in die einzelnen Hauptvalenzketten möglich und sogar wahrscheinlich ist. Hier setzen die Untersuchungen von Staudinger mit Daumiller (4) und mit Zapf (4) ein.

Durch polymeranaloge Umwandlung von Zellulosexanthogenaten mit verschiedenen D.P.

Hydratzellulosen und Messung deren Viskosität Schweizers Reagens konnten sie den Beweis die makromolekulare Natur der Zellulose-thogenate erbringen. Zwar kann man mit atky (6) bemerken, daß der Beweis kein soluter ist, da osmotische Messungen bisher ht möglich waren. Doch hat Staudinger (19) usibel gemacht, daß auch der indirekte Beweis r zuverlässig ist. Im absoluten Sinne wäre Beweis zu liefern durch die ultrazentrifugale thode, wie sie z. B. Kraemer (20) auch für llulose im Kuoxam verwendet hat.

Allerdings haben ihre Versuche nur Gültigkeit für die verdünnten Lösungen. Staudinger ist selbst darauf hin, daß in den konzentrierten, schwach xanthogenierten Spinnlösungen der Kunstseidenfabrikation Assoziationen fftreten können.

Diese letzte Meinung wird von uns geteilt. as den Betrachtungen des Verfassers mit J. de oy (21) über die Viskosität in konzentrierter ösung hatten wir erst den Schluß gezogen, daß ss Zellulosexanthogenat in diesen Lösungen nizellar" dispergiert war. Wie wir später noch sführlich zu veröffentlichen hoffen und hier r kurz andeuten, kann aus den Viskositäts-essungen in konzentrierten Lösungen nicht der hluß gezogen werden, daß das Xanthogenat erin als kristalline Mizellen anwesend ist, ndern daß nur gewisse Assoziationen von akromolekülen sich gebildet haben, welche ineswegs mit den in der ursprünglichen nativen llulose vorkommenden kristallinen Bezirken entisch zu sein brauchen. Die Bezeichnung nizellar" in unserer früheren Beweisführung aben wir also kolloidchemisch gemeint, in dem inne von Teilchenaggregat. Diese Assoziationen önnen vielmehr durch Verdünnen der Lösung versibel in die freien Hauptvalenzketten über-eführt werden.

Bei der Nachreife der Viskose finden bekanntch starke Viskositätsänderungen dieser eukolbiden Lösung statt. Lottermoser und Vultsch (37) haben nachgewiesen, daß diese Viskositätsänderungen nicht begleitet sind von nderungen in der Größe der Makromoleküle es Xanthogenates. Wo. Ostwald (38) weist arauf hin, daß diese Viskositätsschwankungen n der konzentrierten Lösung also nicht von der taudinger'schen Methode erfaßt werden könen und sich offenbar nicht im molekularen, ndern im mizellaren Gebiet abspielen. Mit er ersten Bemerkung Ostwald's können wir ns ganz vereinigen, die zweite Bemerkung möchn wir etwas anders formulieren. Wie gesagt, verstehen wir in dieser Arbeit unter „Mizellen" ausschließlich Gebilde mit gittermäßig geordneten Bereichen. Das Vorkommen dieser Mizellen in der Viskose in einer einigermaßen bedeutenden Menge halten wir nach unseren Darlegungen für unwahrscheinlich. Die kolloidchemischen Viskositätsänderungen der Viskose sind also in der Hauptsache durch Aggregatbildungen zwischen zuvor frei dispergierten Makromolekülen verursacht. Sie sind also eine indirekte Folge der makromolekularen Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates, wodurch erst die einzelnen Hauptvalenzketten aus den ursprünglichen Mizellen abgetrennt und nachher unter dem Einfluß veränderter Hydratationsverhältnisse wieder assoziert werden. Die gebildeten Assoziationen brauchen aber keinen mizellaren Gitterverband in unserem Sinne zu besitzen.

Indessen können wir nicht in allen Einzelheiten den Betrachtungen von Staudinger und Zapf beipflichten. In erster Linie gilt dieses für das bekannte Herabsinken der Viskosität verdünnter Xanthogenatlösungen durch Hinzufügung von Natronlauge oder im allgemeinen von Elektrolyt. Staudinger erklärt diese Viskositätserniedrigung als eine Aufhebung von Assoziationen der ionogenen Xanthogenatmoleküle, die in wässerigen oder sehr niedrig-alkalischen Lösungen bestehen (poly-ionische Viskositätserscheinungen). Durch Hinzufügen von genügend Lauge werden die Xanthogenationen entladen und die Assoziationen aufgehoben, wobei die Viskosität sinkt. Diese Beobachtung ist indessen ungezwungen durch die Aufhebung des v. Smoluchowski'schen elektroviskösen Effektes durch Elektrolytzusatz zu erklären, wie sie besonders von Kruyt und seiner Schule als charakteristische Erscheinung bei den lyophilen Kolloiden ausführlich studiert worden ist.

Wo. Ostwald (22) hat noch vor kurzem darauf hingewiesen, daß es ganz berechtigt ist, nicht nur organisch-chemische, sondern auch allgemein-kolloidchemische Kennzeichnungen für die Hochmolekularen zu geben. In diesem Zusammenhang ist eine Kennzeichnung der Viskose als lyophiles Kolloid also durchaus sinnvoll. Man kann daher auch alle Eigenschaften der lyophilen, „emulsoiden" Sole beim Sol des Zellulosexanthogenates erwarten.

Die Beobachtung ist auch nicht neu. Bei unseren eigenen Viskositätsmessungen an verschieden konzentrierten Zellulosexanthogenatsolen mit verschiedenem Polymerisationsgrad haben wir immer die Alkalität der Lösungen auf 7 Proz. NaOH (beinahe 2 n) eingestellt [Bredée,

van Bergen und de Booys (23)]. Auch von Philippoff (24) ist bei seinen Untersuchungen über die Fließeigenschaften der Viskose immer mit 7proz. Lauge als Dispersionsmittel zur Ausschaltung von Ladungseffekten gearbeitet worden.

b) Chemische Untersuchungen.

Die Resultate von Staudinger und Zapf erwecken den Eindruck, als ob das ausgefällte Zellulosexanthogenat als integrierender Bestandteil immer $^1/_2$ NaOH auf eine CS · SNa-Gruppe chemisch gebunden enthalten muß. Die Analysen ihrer mit Äthanol ausgefällten und ausgewaschenen Xanthogenate lassen auf ein Verhältnis von 1 CS_2 auf rund $1^1/_2$ Na schließen. Das überschüssige $^1/_2$ Na wird aber nur bei der Anwendung von Äthanol [und auch von Methanol, siehe Lieser (7)] erhalten und entspricht nicht der Zusammensetzung eines reinen Zellulosexanthogenates.

Schon von Heuser und Schuster (25) wurde gezeigt, daß man leicht zu Reinxanthogenaten mit der Zusammensetzung 1 CS_2: 1 Na gelangen kann. Sie säuerten dazu die Viskose mit Essigsäure an, wonach das Xanthogenat mittels gesättigter NaCl-Lösung ausgefällt wurde. Das Rohxanthogenat wurde danach mit Äthanol bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion gewaschen.

Wie von Berl und Dillenius (14) in ihrer schon erwähnten Arbeit bewiesen und von uns bestätigt werden konnte, findet aber bei dem Sauermachen der Viskose eine nicht unbeträchtliche Zersetzung des Xanthogenates statt. Bei der von uns modifizierten Berl'schen Bestimmungsmethode des Xanthogenates in der Viskose wird grundsätzlich wie bei der in § 2 beschriebenen jodometrischen Xanthogenatbestimmung in sulfidierter Alkalizellulose verfahren. Nur wird das Xanthogenat auf folgende Weise als Film zur Abscheidung gebracht:

Die abgewogene Viskose ($\pm$ 1,25 g) wird auf einer Glasplatte (9×12 cm) mit Druckluft zu einem dünnen gleichmäßigen Film ausgeblasen. Dieser Film wird darauf koaguliert durch Einlegen während genau 1 Min. in kalter (0—5° C) gesättigter NH_4Cl-Lösung oder kalter (0—5° C) gesättigter NaCl-Lösung. Der Film löst sich von der Platte und wird danach ausgewaschen durch 4×1 Min. wiederholtes Spülen in den gleichen Bädern. Für die Bestimmung des X. G. wird der ausgewaschene, von Na_2CS_3 befreite Film zum Schluß schnell zwischen Filtrierpapier abgetrocknet, in 0,5 n NaOH gelöst und diese Lösung wie beim Alkalizellulosexanthogenat mit saurer Jodlösung titriert (mehrere Filme zusammen lösen). Mit Poznanski (26) kann man auch die Filme ohne vorher zu lösen sofort in Jodlösung bringen und den Jodverbrauch bestimmen.

Für die Reindarstellung der Xanthogenate werden die Filme durch wiederholtes Spülen in kaltem Äthanol von Elektrolyt befreit. Durch Veraschen wird der Na-Gehalt und durch Destillation mit NaOH der NH_4-Gehalt der Filme bestimmt. In beiden Fällen gelangt man zu einem quantitativen Verhältnis von 1 Na resp. 1 NH_4 auf 1 Xanthogenatgruppe (letztere bestimmt durch die Jod-Titration).

Beim Koagulieren und Auswaschen mit NaCl gelangt man also zu reinen Na-Xanthogenatfilmen; mit NH_4Cl zu reinen NH_4-Xanthogenatfilmen. Alles Na ist im letzten Falle also ausgetauscht gegen NH_4. Die Behandlung mit NH_4Cl-Lösung verdient den Vorzug bei der Koagulation von ganz junger Viskose, während die NH_4-Xanthogenate auch beständiger sind als die Na-Xanthogenate, was bei der Analyse Vorteile bietet.

In der Viskoselösung enthalten die Teilchen wohl adsorptiv oder chemisch gebundenes überproportionales Na, wie besonders von Fink, Stahn und Matthes (9) in ihrer schon erwähnten Arbeit durch Ultrafiltration von Viskose bewiesen wurde.

Wir unterziehen nun die Arbeiten der Anhänger einer mizellaren Dispergierung des Zellulosexanthogenates einer Kritik, unter Zugrundelegung unserer eigenen Erfahrungen.

Schramek und Zehmisch (10) berichten bei der Perxanthogenierung von Xanthogenat in alkalischer Lösung über Xanthogenierungsgrade von 125—130, während Fink, Stahn und Matthes (9) mittels ihrer Amidfällung Xanthogenierungsgrade von 180 gefunden haben. In § 2 haben wir schon dargetan, daß die Erreichung dieser höheren Sulfidierungsstufen keinen Beweis dafür liefert, daß im festen Xanthogenat die innerkristallinen OH-Gruppen infolge Gitterverbänden blockiert sein müssen.

Es scheint uns aber einigermaßen zweifelhaft, ob man durch Perxanthogenierung in alkalischer Lösung bestimmt zu Xanthogenierungsgraden kommen kann, welche beträchtlich höher als 100 liegen (1 CS_2: 1 C_6). Wir haben nämlich die Versuche von Schramek und Zehmisch öfters wiederholt, aber niemals einen X.G. über 110 erreichen können (Viskose mit 8 Proz. Zellulose und 7 Proz. NaOH, 100 Proz. CS_2 bei der Sulfidierung und abermals 100 Proz. CS_2 bei der Lösung).

Dieses scheinbar verschiedene Resultat kann wohl seine Ursache in der benutzten Analysenmethode haben. Wir haben unsere schon beschriebene Filmmethode mit jodometrischer Titration und gravimetrischer Prüfung angewendet. Wenn man nicht Fürsorge trifft, findet man

ei viel zu hohe Werte. Bei der Nachsulfi-
ng mit großem Überschuß CS_2 bleibt
ich immer ein sehr beträchtlicher Teil des
in emulgierter Form frei vorhanden und
t in dem Film eingeschlossen. Durch nach-
ndes Auswaschen der Filme während 4 · 1 min
eiskaltem Äthanol wird der CS_2 quantitativ
rnt, wodurch zuverlässige, untereinander stim-
le Resultate bei der Jodtitration und der gra-
trischen S-Bestimmung erhalten werden. Es
nt uns nun nicht ausgeschlossen, daß die
esenheit von freiem CS_2 bei der Amid-
ng ebenfalls zu Komplikationen Anlaß geben
, wodurch ein zu hoher X.G. vorgetäuscht wird.
Im Anschluß an unsere Darlegungen in § 2
en wir das 1:1 Xanthogenat als permutoides
thogenat betrachten, wobei genau jede
$_{10}O_5$-Gruppe eine Xanthogenatgruppe trägt.
r Lieser (11) ist derselben Meinung. In
m Xanthogenat wird dann diejenige OH-
ppe verestert sein, der das Na in der Natron-
llose I von Hess c. s. zugeordnet ist
$H_{10}O_5 \cdot NaOH$). Die Existenz dieses Mono-
hogenates bildet zugleich eine Stütze für die
nel von Hess. Weitere OH-Gruppen pro
$_{10}O_5$-Einheit werden offenbar nur schwer
stert, da hierbei nur adsorbiertes, nicht
rmäßig gebundenes, Na mitbeteiligt sein muß.
Welche die bevorzugte OH-Gruppe ist, fällt
ver zu bestimmen. Lieser (27) war ursprüng-
der Meinung, daß ausschließlich das sekun-
Hydroxyl in der 2-Stellung die Xanthogenat-
tion eingehe. Später (28) hat er aber, in
etracht seiner Untersuchungen über die
thogenierung niederer Kohlenhydrate, diese
auptung fallen lassen.

Röntgenographische Untersuchungen. Schramek und Küttner (16) haben die
tgendiagramme der aus Viskose ausgefällten
thogenate untersucht. Für die Darstellung
reinen alkalifreien Xanthogenate haben sie
Methode von Heuser und Schuster (25) an-
endet. Wie oben schon bemerkt, findet bei
er essigsauren Fällung der Xanthogenate
beträchtliche Zersetzung der Dithiokarbon-
regruppen statt. Außerdem haben Schramek
Küttner die abgeschiedenen Produkte bis
Stunden lang mit Alkohol ausgewaschen und
rocknet. Bekanntlich zerfallen die Rein-
thogenate aber rasch. Bei der Filmanalyse
ß z. B. mit eiskalter NH_4Cl-Lösung und unter
haltung der genauen Zeitvorschriften ge-
eitet werden, um keine merkbare Zersetzung
Xanthogenate zu bekommen. Rechnet man
h die $3^1/_2$ Stunden für die Röntgenbeleuchtung
hinzu, dann wird deutlich, daß die Röntgendiagramme der von Schramek-Küttner untersuchten Xanthogenate nur noch Beziehung haben auf sehr unvollständig xanthogenierte Produkte. Daß Schramek und Küttner in diesen Diagrammen die Anwesenheit einer erheblichen Menge Hydratzellulose feststellen, beweist also nicht, daß auch in den ursprünglichen Xanthogenaten die von der Sulfidierung nicht angegriffenen Kristallitkerne noch unverändert enthalten waren.

Außerdem sind noch zwei andere ernstliche Bedenken gegen die Deutung der Resultate von Schramek und Küttner vorzubringen. Bei ihren wichtigen, in § 4 noch näher zu erörternden Untersuchungen, haben Hermans und Platzek (29) durch Verfolgung der optischen Anisotropie gequollener Hydratzellulose gezeigt, daß bei dem Entquellungsvorgang eine Vermehrung der kristallinen Substanz erfolgt. Sie konnten beweisen, daß die Erhöhung der Eigendoppelbrechung von getrockneten Fäden gegenüber der von gequollenen Fäden nicht einer Zunahme der Orientierung in der Fadenachse, sondern ausschließlich einer Zunahme der Menge kristalliner Bereiche zugeschrieben werden mußte.

Schramek und Küttner haben nun ihre Fällungsprodukte aus Viskose, sowohl die Nahaltigen, die mit Äthanol ausgefällt wurden, wie die reinen Xanthogenate, die mit Essigsäure-NaCl erhalten werden, nach der Auswaschung über P_2O_5 im Vakuumexsikkator getrocknet. Durch diese Trocknung sind also sicher kristalline Bereiche ausgebildet worden, welche in der Lösung zuvor nicht existierten.

Bei der röntgenographischen Untersuchung von Hydratzellulosegelen haben Hermans, Kratky und Platzek (30) weiter festgestellt, daß in völlig isotropen Hydratzellulosefäden im frisch gequollenen Zustand „kristalline" Röntgeninterferenzen nicht zu erkennen sind. A fortiori hat dieses für das Xanthogenat Bedeutung. Die für die Fadenbildung benutzte Viskose war nicht einmal hochsulfidiert, sondern eine normale gereifte Betriebsviskose. Wir müssen also schließen, daß in der Lösung des Zellulosexanthogenates gittermäßig geordnete Bezirke in einer erkennbaren Menge nicht anwesend sein können.

Die Anschauungen von Farr, welche von Compton (31) auch auf den Viskoseprozeß angewendet wurden, unterscheiden sich vorläufig zu sehr von den üblichen, um hier in Betracht gezogen zu werden. Nach neuesten Untersuchungen ist ihre Begründung auch noch keineswegs gesichert.

d) Das technische Xanthogenat.

Wir betrachten nun die Betriebsxanthogenate, welche nur einen X.G. 50—60 besitzen. Wenn die Xanthogenierung intrakristallin vorgeschritten ist, was jetzt plausibel geworden ist, können die Hauptvalenzketten sich bei der in Lösung einsetzenden Hydratation leicht aus dem ursprünglichen Gitterverband lösen. Aber auch wenn die unvollständige Xanthogenierung sich anfänglich auf die mizellare Oberfläche und die Fransen beschränkt hat (was wir als unwahrscheinlich erachten), kann es zu einer Dispergierung der einzelnen Makromoleküle kommen. Centola (32) hat diesbezüglich sehr bemerkenswerte Betrachtungen entwickelt. Da dieselben bisher zu wenig beachtet worden sind, dürfen sie hier etwas ausführlicher behandelt werden.

Ebenso wie Schramek nimmt Centola einen Aufbau der festen Zellulose aus Fransenmizellen an, für deren Existenz er in einigen anderen Arbeiten (33) kräftige Beweise liefert. Er hat nun Sulfidierungen von normaler Alkalizellulose vorgenommen, mit 40 Proz. CS_2 (ungefähr der technischen Menge entsprechend) und 60 Proz. CS_2. Nach 3, 24 und 48 Stunden wurden die Röntgenphotogramme der beiden Produkte aufgenommen. Nach 3 Stunden Sulfidieren bekommt man noch das unveränderte Diagramm der Natronzellulose I, nach 24 Stunden werden die Natronzelluloselinien schwächer und breiter, während nach 36 Stunden CS_2-Einwirkung keine einzige Linie auftritt, sondern nur ein Halo, welches sehr schwach und diffus und dem der Flüssigkeiten ähnlich ist.

Diese Veränderungen beweisen, daß die CS_2-Einwirkung nicht nur auf den Fransen- und Oberflächenteil der Mizelle beschränkt bleibt, sondern daß nach genügend langer Zeit auch die ganze kristalline Masse der Natronzellulose in Xanthogenat umgewandelt wird. Da Untermaß CS_2 angewendet wurde, muß dieses Durchreagieren stattfinden unter Zersetzung von oberflächlichen und Bildung von innerkristallinen Xanthogenatgruppen.

Beim technischen Xanthogenat sind also nach Centola am Ende der Sulfidierzeit ($\pm$ 3 Stunden) noch wenig Xanthogenatgruppen innerhalb der kristallinen Bereiche gebildet. Beim Lösen schreitet nun der Sulfidiervorgang nach dem Innern des Kristalliten fort, wodurch allmählich ein Aufsplittern der Mizellen in Makromoleküle und folglich eine Homogenisierung der Viskose stattfindet. Durch diesen Prozeß erklärt Centola auch das bekannte Sinken der Viskosität der Viskose während der ersten 24 Stunden (Schramek erklärt dieses Herabsinken durch Sprengung der Hauptvalenzketten, welche die Fransenmizellen untereinander verbinden). Für die Möglichkeit dieses Austausches von Xanthogenatgruppen führt Centola noch weitere Beweise an. So wird z. B. nichtsulfidierte Alkalizellulose in einigen Tagen von Viskose homogen gelöst.

Das weitere Studium der Reifung von Viskosen, die mit zunehmender Menge CS_2 hergestellt waren (30 bis 140 Proz. CS_2), bestätigt Centola's Anschauungen über den Mechanismus der Sulfidierung und der Auflösung des Xanthogenates. Wichtig ist, daß die Sulfidierung mit Überschuß an CS_2 sofort zu homogenen permutoiden Xanthogenaten führt, welche ein amorphes Röntgendiagramm ergeben.

Durch Ausfällung aus Viskoselösungen in bestimmter Weise bekommt Centola, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hermans, Kratky und Platzek Hydratzellulose, welche zu einem sehr großen Teil im amorphen Zustande vorliegt.

Die Anschauungen Centola's scheinen uns von großer Bedeutung. Nur kann man verschiedener Meinung sein, wie weit die Xanthogenierung am Ende der technischen Sulfidierzeit schon in den gittermäßig geordneten Anteil der Natronzellulose vorgedrungen ist. Da Centola keine Sulfidiertemperaturen oder X.G.-Bestimmungen angibt, ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob er nach 3 Stunden, wo noch vorwiegend das Natronzellulosediagramm auftritt, schon ein technisch normales Xanthogenat erhalten hat. Auf jeden Fall beweisen seine Untersuchungen aber die prinzipielle Möglichkeit einer permutoiden Xanthogenierung.

§ 4. Das Ausfällen des Zellulosexanthogenates.

Wir kommen jetzt zur Frage, in welcher Dispersion das Zellulosexanthogenat in der aus der Lösung durch Koagulation gewonnenen Form vorliegt. Die Verhältnisse sind hier sehr verwickelt und die Aussage ist überaus schwierig.

Durch die neueren eingehenden Untersuchungen von Hermans, Kratky und Platzek (34) über die Struktur und den Deformationsmechanismus der Hydratzellulose, wird die Antwort auf obenstehende Frage wesentlich erleichtert und ist mit größerer Sicherheit zu geben. Man kann die Resultate der genannten Forscher am besten so formulieren, daß bei der spannungslosen Koagulation von gelöstem Zellulosexanthogenat nur in sehr geringen Mengen kristalline

gittermäßig geordnete Bezirke in dem Gel nachgewiesen werden können, daß vielmehr die isotropen Fäden entweder ganz oder zu einem beträchtlichen Anteil nicht gittermäßig geordnete Fadenmoleküle enthalten. Wenn das isotrope Zellulosexanthogenat oder das aus ihm durch Säureeinwirkung regenerierte isotrope Hydratzellulosegel dem Einfluß zunehmender Spannungen unterworfen wird, steigt nicht nur der longitudinale Parallelitätsgrad der „Teilchen", was bei ausschließlicher Anwesenheit von Mizellen auch der Fall sein würde, sondern die Menge kristalliner Substanz, die Ordnung in transversaler Richtung, nimmt zugleich in steigendem Maße zu. Hermans und Platzek (29) konnten dieses Resultat durch Verfolgung der optischen Anisotropie beim Deformieren von gequollenen isotropen Zellulosehydratfäden außer Zweifel feststellen. Hermans, Kratky und Platzek (30) haben durch Verfolgung des Röntgenbildes von gequollener Hydratzellulose wahrscheinlich machen können, daß das anfängliche Diagramm auf wenige und kleine Kristallite deutet, daß aber bei zunehmender Dehnung allmählich mehr und größere kristallisierte Bereiche entstehen.

Hiermit ist nicht nur ein passiver, sondern auch ein aktiver Beweis geliefert, daß in den Lösungen des Zellulosexanthogenates die Substanz für einen sehr beträchtlichen Teil bis in die einzelnen Makromoleküle aufgeteilt ist. Durch diese Modellversuche scheint es uns erübrigt, auf die früheren Arbeiten auf diesem Gebiete, z. B. von Moll und v. Susich (35) und von Schramek und Zehmisch (10) näher einzugehen.

Von Hermans (mündliche Mitteilung) wird nicht ausgeschlossen, daß das Zellulosexanthogenat aus konzentrierter Lösung (Viskose) in Form von Aggregaten oder Assoziationen zur Koagulation gelangt, aber diese Aggregate brauchen durchaus nicht einen regelmäßigen Gitterverband zu zeigen und zeigen ihn offenbar auch noch nicht. Seine Betrachtungen sind also in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen über die Viskosität der konzentrierten Xanthogenatsole, wobei wir ebenfalls zu der Annahme von, nicht notwendig gittermäßig geordneten, Aggregationen in der Viskose geführt wurden.

Auf welche Weise die Makromoleküle in dem isotropen Zellulosexanthogenatgel abgelagert worden sind und bei Dehnung desselben rekristallisieren, ist sehr schwierig zu bestimmen. Wir weisen hier nur auf die diesbezüglichen Betrachtungen von Hermans, Kratky und Platzek hin, wobei sie die Möglichkeit von Netzstrukturen, Ordnung in kleinsten Bereichen, Netzstrukturen von geknäuelten Makromolekülen usw. eingehend diskutieren. Ihre Vorstellungen sind überdies noch nicht ganz als abgeschlossen zu betrachten.

Wir kommen somit zu der Schlußfolgerung, daß bei der Xanthogenatbildung, -auflösung und -ausfällung eine makromolekulare Betrachtungsweise mit den Beobachtungen in Einklang zu bringen ist. Dies bedeutet nicht, daß die Mizellartheorie nicht ihre Verdienste gehabt hat bei der Entwicklung der Vorstellungen über den Viskose-Kunstseideprozeß. 1932 (36) haben wir die Kolloidchemie des Viskosespinnprozesses noch vom mizellaren Standpunkt aus zu deuten versucht und sind dabei zu einem damals sehr befriedigenden Bilde gekommen. Auch die Experimentaluntersuchungen von Lieser und Schramek und Mitarbeitern bilden einen unentbehrlichen Beitrag in der Entwicklung der Zellulosechemie, obwohl der von ihnen vertretene Standpunkt heute nach unseren Darlegungen kaum mehr haltbar ist.

Jetzt aber können wir durch die Erkennung der makromolekularen Reaktionskinetik feinere Unterschiede bei der Fadenbildung überblicken. Es läßt sich erwarten, daß Probleme wie der Einfluß der Heterodispersität der Zellulose, der Knickbruchfestigkeit, der extrem hohen Verstreckungen usw. sich auf der Grundlage der makromolekularen Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates und der Hydratzellulose fruchtbar bearbeiten lassen werden.

§ 5. Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß die von Lieser, Schramek und Mitarbeitern ausgeführten chemischen und röntgenoptischen Experimente, welche bisher als eine feste Stütze für die mizellare Reaktionskinetik bei der Bildung, Auflösung und Ausfällung des Zellulosexanthogenates gedeutet wurden, bei scharfer Analyse ihre Beweiskraft für das Fehlen von intrakristallinen, makromolekularen Vorgängen bei den genannten Umsetzungen verlieren.

Unter Berücksichtigung eigener Beobachtungen und unter Heranziehung der Ergebnisse von Centola und von Hermans, Kratky und Platzek bei der polarisationsoptischen und röntgenographischen Untersuchung der Hydratzellulose kommen wir zu der Schlußfolgerung, daß die von Staudinger anläßlich seiner Viskositätsuntersuchungen hervorgehobene makromolekulare Betrachtungsweise durchaus berechtigt ist für das Gebiet der Zellulosexanthogenatreaktionen.

* * *

Der Verfasser ist Herrn Dr.-Ing. P. H. Hermans für förderndes Interesse zu großem Danke verpflichtet. Ebenso dankt er den Herren J. de Booys und E. C. van Gurp bestens für ihre Mitwirkung bei der Ausführung der Versuche und der Ausarbeitung der Analysenmethoden.

Schrifttum.

1. Th. Lieser, Cellulosechem. **18**, 73 (1940).
2. Zusammenfassung bei: Th. Lieser, Kolloid-Z. **81**, 234 (1937); Papierfabrikant **36**, Techn. Wiss. Tl. **1938**, 272; Cellulosechem. **18**, 73 (1940).
3. W. Schramek, Papierfabrikant **36**, Techn. Wiss. Tl. **1938**, 226.
4. H. Staudinger und G. Daumiller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1995 (1938); H. Staudinger und F. Zapf, J. prakt. Chem. [2], **156** (1940) (im Druck); Über das Viskositätsgesetz in der Zellulosereihe: H. Staudinger und F. Reinecke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 2521 (1938).
5. H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2514 (1937).
6. O. Kratky, Angew. Chem. **53**, 153 (1940).
7. Th. Lieser, Liebigs Ann. Chem. **464**, 43 (1928); **470**, 104 (1929); **483**, 132 (1930).
8. J. G. Weeldenburg, Chem. Weekbl. **30**, 47 (1933).
9. H. Fink, R. Stahn und A. Matthes, Angew. Chem. **47**, 602 (1934).
10. W. Schramek und E. Zehmisch, Kolloid-Beih. **48**, 93 (1938).
11. Th. Lieser und R. Ebert, Liebigs Ann. Chem. **528**, 276 (1937).
12. K. Heß und C. Trogus, Z. physik. Chem. Abt. B **11**, 381 (1931); O. Schwarzkopf, Z. Elektrochem. **38**, 353 (1932); K. Heß, C. Trogus und O. Schwarzkopf, Z. physik. Chem. Abt. A **162**, 187 (1932).
13. W. Schramek, Kolloid-Beih. **40**, 87 (1934); W. Schramek und H. Görg, Kolloid-Beih. **42**, 302 (1935).
14. Th. Lieser, Liebigs Ann. Chem. **483**, 132 (1930).
15. E. Berl und H. Dillenius, Cellulosechem. **13**, 1 (1932).
16. W. Schramek und F. Küttner, Kolloid-Beih. **42**, 331 (1935).
17. K. Heß und C. Trogus, Z. physik. Chem. Abt. B **15**, 157 (1932).
18. K. Heß und C. Trogus, Cellulosechem. **13**, 84 (1932).
19. H. Staudinger, Papierfabrikant **36**, 373, 381, 473, 481 (1938).
20. E. O. Kraemer, Ind. Engng. Chem. **30**, 1200 (1938). Dort weitere Literatur.
21. H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31, 43 (1937); **91**, 39 (1940); H. L. Bredée, Atti X. Congr. intern. Chim., Roma 1938, Vol. II, 165.
22. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **92**, 126 (1940).
23. H. L. Bredée, L. A. van Bergen und J. de Booys, Chem. Weekbl. **30**, 223 (1933).
24. W. Philippoff, Kolloid-Z. **88**, 215 (1939).
25. E. Heuser und M. Schuster, Cellulosechem. **7**, 17 (1926).
26. S. Poznanski, Przemysl Chem. **23**, 32 (1939).
27. Th. Lieser, Liebigs Ann. Chem. **470**, 104 (1929).
28. Th. Lieser und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **495**, 235 (1932); **511**, 121, 128, 137 (1934); **519**, 279 (1935); **522**, 48, 56 (1936).
29. P. H. Hermans und P. Platzek, Z. physik. Chem. Abt. A **185**, 260, 269 (1939).
30. P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939).
31. J. Compton, Ind. Engng. Chem. **31**, 1250 (1939).
32. G. Centola, Atti X. Congr. intern. Chim., Roma 1938, Vol. IV, 722, 728.
33. G. Centola, Atti X. Congr. intern. Chem., Roma 1938, Vol. IV, 117, 129, 138.
34. Übersicht bei: P. H. Hermans, Cellulosechem. **18** (1940) (im Druck).
35. F. Moll und G. v. Susich, Kolloid-Z. **53**, 40 (1930).
36. H. L. Bredée, Chem. Weekbl. **30**, 51 (1933).
37. A. Lottermoser und F. Wultsch, Kolloid-Z. **83**, 180 (1938).
38. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **90**, 370 (1940).

Bemerkung der Schriftleitung. Mit freundlichem Einverständnis von Herrn Bredée sind die Korrekturen voranstehender Arbeit den Herren Schramek und Lieser zur Rückäußerung vorgelegt worden; siehe die folgenden Mitteilungen. Auch der Unterzeichnete beabsichtigt, zu den allgemeineren hier behandelten Fragen in einem der folgenden Hefte Stellung zu nehmen. *Wo. Ostwald.*

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.

Bemerkungen zu der Abhandlung von H. L. Bredée über das Thema

„Zur Frage der mizellaren oder makromolekularen Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates".

Von W. Schramek (Dresden). (Eingegangen am 16. November 1940)

Um zu der Auffassung von H. L. Bredée Stellung zu nehmen, ist zunächst eine genaue Nachprüfung seiner Xanthogenatbilanz vorzunehmen. Für die Verteilung des Ätznatrons, aus der der Autor wichtige Schlüsse zieht, muß von der Zusammensetzung der bei der Xanthogenierung vorliegenden Na-Cell I ausgegangen werden. Wir haben hierbei der Ansicht von Hess-Schwarzkopf nicht beipflichten können, daß das stöchiometrische Verhältnis für die Gitterbereiche der Na-Cell I mit 1 C_6 : 1 NaOH angenommen werden muß. Bei Dekonzentrierungsversuchen, der die Na-Cell I umgebenden Lauge, wird bei einer Gleichgewichtskonzentra-

rn von 11 Proz. Ätznatron aus den durch kdenkörperanalyse gefundenen Werten selbst i Annahme unwahrscheinlicher Kristallwasser-engen in der Natronzellulose nur 17 Proz. NaOH gefunden, das im Gitter der Zellulose-ristallite und an ihren Oberflächen gebunden . Bei einer Gleichgewichtskonzentration von Proz. der umgebenden Ätznatronlauge ist e Na-Cell I, wie das Röntgendiagramm aus-eist, völlig stabil, und da für das von Hess-:hwarzkopf behauptete stöchiometrische Ver-ltnis für die Gitterbereiche der Natronzellu-se I 1 NaOH : 1 C_6 mindestens 25 Proz. ge-ndenes Ätznatron vorhanden sein muß, dürfte it Sicherheit das Verhältnis 1 NaOH: 1 C_6 aus-sschließen sein.

Wenn man berücksichtigt, daß bei Dekon-ntrierungsreihen die Na-Cell I variable Ätz-tronmengen enthält, ohne daß sich die Gitter-nstanten der Röntgenanalyse ändern, so bleibt um noch eine andere Folgerung übrig, als daß as stöchiometrische Verhältnis für die Gitter-reiche 1 NaOH : 2 C_6 (= 12,75 Proz. Ätz-tron) sei und daß das übrige, von der Zellulose ufgenommene Ätznatron adsorptiv, also konzen-ationsvariabel an den Kristallitoberflächen und den ungeordneten Bereichen der Fasern ge-unden ist.

Prüft man unter diesen Gesichtspunkten die nalysenzahlen von H. L. Bredée nach, so gibt sich folgendes:

Zusammensetzung der angewendeten Natronzellulose bei Bredée		in Mol · 10^3 umgerechnet
29,6 g Zellulose	=	183 Mol $C_6H_{10}O_5$
15,0 g NaOH	=	375 Mol NaOH
55,4 g Wasser		
100,0 g Gesamt		

Im Xanthogenat stellte Bredée fest

1,7% CS_2 als Zellulosexanthat	=	183 Mol
4,7% CS_2 als Trithiokarbonat [und als freier Schwefelkohlenstoff? Annahme des Verfassers]*)	=	80 Mol
6,4% CS_2 Gesamt		

Die für die Bildung von Na_2CS_3 verbrauchten 0 Mol CS_2 verbrauchen**):

	NaOH	160 Mol
ür 183 Mol CS_2 als Xanthogenat verbraucht (γ-Zahl $\sim$ 100)	NaOH	183 Mol
		343 Mol
	Gesamt-NaOH	375 Mol
	Rest-NaOH	32 Mol

*) Diese Berechnung gilt nur für den Fall, daß Bredée neben der Zellulosexanthatbestimmung eine exakte Analyse des vorhandenen Na_2CS_3 durchgeführt hat. Auf jeden Fall aber fehlt eine Berücksichtigung des in der Viskose stets vorhandenen Gleichgewichtes von Zellulosexanthat, Na_2CS_3 und freiem CS_2. Letzterer tritt besonders bei großen Überschüssen des angewendeten CS_2 auf.

**) Siehe vorherige Anmerkung.

Gemäß unseren obigen Überlegungen über die Zusammensetzung der Gitterbereiche der Na-Cell I langt diese Menge Ätznatron vollständig, um bei micellarer Oberflächenreaktion der Xanthogenatbildung in den Kristallitkernen Natronzellulose zu bilden.

Nun wird das Verhältnis 1:1 von Kristallitoberfläche zu Kristallinnerem nur für native, also von Reaktionen ungestörte Zellulosefasern behauptet. Es ist wahrscheinlich, daß es bei den von Bredée angewendeten hohen CS_2-Mengen zugunsten der Kristalloberflächen verändert ist, wobei noch weniger NaOH zur Bildung von Natronzellulosekristallkernen verbraucht werden würde. Auf diese Weise bleibt noch ein größerer Rest von freiem NaOH übrig.

Andererseits bildet die Bilanz von Bredée nur ein Summenergebnis. Es fehlt der Nachweis, daß die 183 umgesetzten Reaktionsstellen sich tatsächlich gleichmäßig auf 183 Grundglukosen verteilen und daß in der umgesetzten Faser sich nur der Monoester der Glukose vorfinden soll, so daß in dieser Bilanz ein Gegenbeweis gegen die sorgfältigen Zelluloseanalysen von Lieser bzw. von Fink-Stahn-Matthes nicht erblickt werden kann. Auch unsere mit Zehmisch gemachten Feststellungen werden hierdurch keineswegs der Grundlagen beraubt, denn die Sulfidierung bis zu γ-Werten von 130 und 135 ist bei uns nur ermöglicht worden in Gegenwart von überschüssigem CS_2 im Verlaufe des üblichen Lösungsvorganges, bei welchem weitere Ätznatronmengen dem Xanthogenat zugeführt werden. Ohne diesen Lösungsvorgang erreichten wir selbst bei hohen Schwefelkohlenstoffüberschüssen nur $\gamma = 90$.

Auch der Hinweis auf die notwendige Beeinflussung einer möglicherweise vorliegenden reinen Oberflächenreaktion durch den Polymerisationsgrad der faserigen Zellulose ist nicht berechtigt, da Veränderungen des molekularen (!) Polymerisationsgrades (nicht micellaren!) keineswegs zwangsläufig eine Veränderung der Kristallitgröße zur Folge haben. Der Kettensprengungsvorgang kann und wird sich vornehmlich in den submikroskopischen interkristallinen Bereichen vollziehen, eine Ansicht, die nie bestritten worden ist.

Unsere Auffassung über den Lösungsvorgang der xanthogenierten Zellulose haben wir früher ausführlich dargelegt[1]). Danach werden nach der

[1]) W. Schramek, Papierfabrikant **1938**, 226 bis 234.

Sprengung der die kristallinen Bereiche verbindenden Makromoleküle in der Alkalireife die bei der Xanthogenierung veresterten Oberflächen der Kristallite durch das Lösungsmittel so stark hydratisiert, daß der Faserverband aufgehoben wird und eine kolloide Lösung entsteht, die ein heterogenes Gemisch von Kristallitgruppen, großen Kristalliten, kleinen und kleinsten Kristallitbruchstücken bis zu isolierten Makromolekülen enthält. Nach der Auffassung Sauters, der wir uns zunächst ohne Vorbehalt angeschlossen haben, haben die kristallinen Bereiche (oder besser gesagt pseudokristallinen Bereiche) nicht ideale Gitterordnung, sondern sie weisen Störungen auf, die vornehmlich als Verwerfungen der Parallellage der Makromoleküle bis zu mehr oder weniger tief in die kristallinen Bereiche hineinreichende Spalten anzusehen sind.

Diese Spalten können durch die adsorptiven Vorgänge der Alkalisierung der Zellulose, aber noch mehr durch die stark hydratisierbaren Xanthatgruppen und durch die Zufuhr weiteren Hydratisierungsmediums bei der Auflösung des faserigen Xanthates bis zur Absprengung von Kristallitsplittern längs der Makromoleküle aufgeweitet werden. Sie können so dem Angriff noch verfügbarer CS_2-Mengen oder z. B. der von Centola behaupteten Austauschreaktion Raum geben. So erklären wir die Fortsetzung der Xanthogenierungsreaktion in der Viskose. Das in der ersten Zeit der Viskosereifung beobachtete Absinken der Viskosität führen wir danach nicht so sehr auf Depolymerisationsvorgänge von Makromolekülen zurück, als vielmehr auf die Aufteilung von noch vorhandenen Kristallitgruppen, die infolge der fibrillären Zusammenlagerung der Makromoleküle sehr lang sein müssen und sich bei weiterer Aufteilung verkürzen.

Es sei hierzu darauf hingewiesen, daß man bei entsprechend vorsichtiger Führung des Alkalisierungs- und Xanthogenierungsprozesses die Dispergierung des Zellulosegels so weit herabsetzen kann, daß derartige langgestreckte Kristallitgruppen mikroskopisch sichtbar gemacht werden können, worauf wir in einer demnächst zur Veröffentlichung kommenden Arbeit zurückkommen werden. Es handelt sich hierbei nicht um die von Bredée erwähnten Spiral-, Streifen- und Kugelstrukturen ganzer Fasern oder Faserstücke.

Diese Aufteilung, d. h. also Verkleinerung der kristallinen Bereiche in der Viskose, würde auch einen höheren Xanthogenierungsgrad ermöglichen und die damit verbundene Vermehrung der kristallinen Oberflächen würde auch ohne weiteres höhere Xanthogenierungsstufen bei regenerierten Fasern erklären. Bei Bemberg-Kunstseide können aber die Verhältnisse insofern, noch anders liegen, als hier ausweislich der Röntgenstrukturanalyse die Kupraminreaktion in die Gitterbereiche eindringt, dies einen anderen Lösungsvorgang als bei Viskose zur Folge haben kann, und der kristalline Aufbau der Bemberg-Kunstseide durch Rekristallisation erklärt werden müßte. Daß diese Rekristallisation nicht zu den gleichen Ergebnissen führen wird wie der biologische Wachstumsprozeß natürlicher Fasern, gibt eine Erklärung für die von Lieser bei der Xanthogenierung von Natronzellulose aus Bemberg-Kunstseide gefundenen höheren Xanthogenierungsgradstufen.

Darüber, wie weit die obenerwähnte Aufteilung der kristallinen Bereiche längs der Verwerfungen und Längsspalten zu gehen vermag, kann keine Aussage gemacht werden.

Die Feststellungen Staudinger's[2]) sind danach auch noch kein Beweis für das permutoide Durchreagieren der Zellulosekristallite, denn bei den von Staudinger angewandten hohen CS_2-Überschüssen und dem hohen Verdünnungsgrad der Viskose scheint die weitgehende Aufteilung der kristallinen Bereiche zu kleinsten Längssplittern und schließlich zu Makromolekülen auch ohne ein permutoides Durchreagieren der kristallinen Bezirke bei der Xanthogenierung im Faserverband durchaus im Bereich der Möglichkeiten zu liegen.

Nimmt aber Bredée eine homogene Verteilung der Reaktionsstellen bei der Xanthogenierung über sämtliche vorhandenen Makromoleküle an (gleichgültig ob die Valenzkräfte der Reaktionsstellen als Kristallgitterkräfte in Anspruch genommen sind oder nicht), so ist es nicht ohne weiteres verständlich, daß in der Viskose bei der Herstellung verdickter Präparate oder bei der Herstellung von Präparaten aus isoliertem Xanthogenat (die übrigens stets noch gute Löslichkeit besaßen) sich neben noch xanthogenierten Makromolekülen der Zellulose völlig xanthatfreie Natronzellulosemakromoleküle oder regenerierte Hydratzellulosemakromoleküle bilden, die sich kristallin ordnen und Anlaß zu den an diesen Präparaten von uns beobachteten Zelluloseinterferenzen geben.

Was nun unsere röntgenographischen Feststellungen an xanthogenierten faserigen Natron-

[2]) H. Staudinger und F. Zapf, J. prakt. Chem. **156**, 261—284 (1940).

llosen anbetrifft, so gelangt man zu aus-end xanthogenierten Präparaten nur dann, n besondere Vorsichtsmaßregeln angewendet den. Zu diesen Maßregeln gehören die Ver-dung geeigneter Apparate, die es gestatten, n ohne Kneten oder Schütteln sämtliche ern der Reaktion zugänglich zu machen[3]), meidung der Wasserabgabe der sehr wenigen ulosefasern infolge Einstellung des Dampf-kgleichgewichtes zwischen CS_2-Dampf und sserdampf und der damit verbundenen Ent-lung der Zellulosefasern und Verwendung t zu großer CS_2-Überschüsse, da infolge der hen Bildung von Na_2CS_3 und Na_2CO_3 das Xanthatreaktion notwendige Reaktionsgleich-icht zwischen NaOH und Zellulose gestört l und sich sogar unlösliche Präparate bilden nen, welche dann zu Trugschlüssen führen[4]). wäre zweifellos erwünscht, bei derartigen paraten auch die γ-Zahl zu bestimmen, in-en ist dies bei den sehr kleinen Fasermengen -3 mg) schwer durchzuführen.

Es sei ferner darauf hingewiesen, daß die tstellung von Hess und Trogus, daß bei genographisch verfolgten Umsetzungsreak-en der Zellulose die Interferenzen des Um-ungsproduktes sich erst dann zeigen, wenn destens 40—60 Proz. der möglichen Reaktion tgefunden hat, aus der Umsetzung von ulose mit Säuren (Salpetersäure und Essig-re) abgeleitet wird und, wie wir früher zeigen nten, schon nicht auf die Bildung der Natron-ulose übertragen werden kann, demnach also e allgemeine Gültigkeit für die Zellulose-ktionen im Faserverband überhaupt besitzt.

Beweise für die vom Verfasser angenommene nogene Verteilung der Reaktionsstellen bei Xanthogenierung der Zellulose sind in den tgenoptischen Beobachtungen der Abschwä-ng bzw. des gelegentlichen Verschwindens der erferenzmäßigen Bewegung des Primärstrahles h nicht zu sehen. Sie sind ohne zusätzliches Beweismaterial nur ein Hinweis auf eine zunehmende Unordnung in der gitterähnlichen Anordnung der pseudokristallinen Bereiche. Diese Möglichkeit ist gemäß der heute als gültig anzusehenden makromolekularen Grundlage des Aufbaues der Zellulosefasern nach Staudinger ergänzt durch Sauter u. a. m. durchaus verständlich. Die Formulierung einer Arbeitshypothese über den Aufbau und die Reaktionsweise der Zellulosefasern, die allen Experimentalergebnissen von Lieser bis Staudinger gerecht wird, wird von uns seit langem angestrebt. Es liegt auch hierzu bereits ein umfangreiches, leider aber unvollständiges Experimentalmaterial vor, das im Augenblick auch nicht vervollständigt werden kann. Zu gegebenem Zeitpunkt wird hierüber ausführlich berichtet werden.

Die angeführte Arbeit von Staudinger und Zapf zeigt, daß eine weitgehende Aufteilung der pseudokristallinen Bereiche möglich ist. Das vorgelegte Experimentalmaterial dieser Arbeit erfordert zu ihrer restlosen Ausdeutung eine umfangreiche Bearbeitung, deshalb kann im Augenblick hierzu keine endgültige Stellungnahme mitgeteilt werden.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß das von Bredée vorgelegte Material nicht ausreicht, um die verschiedenen analytischen Ergebnisse an Zellulosexanthogenaten von Th. Lieser, von Fink, Stahn und Matthes und von Zehmisch, sowie die Untersuchungsergebnisse an Natronzellulose von Görg-Schramek im Sinne einer homogenen Verteilung der Reaktionsstellen der Xanthatreaktion über sämtliche Moleküle von Zellulosefasern zu deuten oder die Ergebnisse der genannten Autoren zu widerlegen.

So lange im Faserverband die Zellulosemoleküle der Natronzellulose nicht in gleicher Weise zur Reaktion gebracht werden können, wie nach Aufhebung dieses Verbandes und besonders nach molekularer Aufteilung (nach Lieser), müssen für die Unvollständigkeit der Reaktion naheliegendere Aussagen gemacht werden, als die bisherige Annahme der Reaktionsbehinderung durch Kräftebeanspruchung im Gitterverband der pseudokristallinen Zusammenlagerung von Teilen der Zellulosemoleküle.

[3]) W. Schramek und F. Küttner, Kolloid-h. **42**, 348 (1935).

[4]) W. Schramek und F. Küttner, Kolloid-h. **42**, 362 (1935), und Sakurada und Hutino, . Pap. Inst. physic. chem. Res. **17**, 294 (1932).

Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.

Bemerkungen zu der Abhandlung von H. L. Bredée über das Thema

„Zur Frage der mizellaren oder makromolekularen Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates".

Von Th. Lieser (Halle). (Eingegangen am 14. November 1940)

Die folgende Entgegnung soll sich nicht mit den vielen, in der letzten Zeit angeführten Gründen für oder wider mizellare oder makromolekulare Reaktionsweise der Zellulose befassen. Es soll nur Stellung genommen werden zur Argumentation von Bredée bezüglich der Reaktionsweise des Zellulosexanthogenates sowie bezüglich einiger mir unterschobener Auffassungen.

Herr Bredée meint, daß die Autoren zu wenig bemüht seien, das Material der Gegenseite nach der eigenen Betrachtungsweise zu deuten. Ich meinerseits habe einen derartigen Versuch gemacht und die These zur Diskussion gestellt, daß mizellare und molekulare Zelluloselösungen ceteris paribus annähernd gleiche Viskosität besitzen (Kolloid-Z. **81**, 240, 1937). Diese Deutung ist indessen von Staudinger nicht akzeptiert worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2515, 1937).

Es ist auch meine Meinung, daß die experimentellen Beobachtungen, die für und gegen makromolekulare und mizellare Reaktionsweise der Zellulose sprechen, nunmehr so weit gereift sind, daß eine sachliche Diskussion mit dem Ziele einer plausiblen Deutung aller Experimente einsetzen kann.

Ich habe in meinen neueren Arbeiten (z. B. mit R. Ebert, Liebigs Ann. Chem. **528**, 284, 1937) ausdrücklich gesagt, daß der maximale Xanthogenierungsgrad des faserförmigen Zellulose-Xanthogenates um über 10 Proz. höher liegt wie für das Verhältnis $2\,C_6H_{10}O_5 : 1\,CS_2$ berechnet. (Berechnet für das Disulfid $C_6H_{10}O_5 — C_6H_9O_5 \cdot CS_2$ 16,05 Proz. S, gefunden über 18 Proz.). Wenn daher von einem pseudostöchiometrischen Verhältnis durchschnittlich annähernd 2:1 gesprochen wird, so gilt das mit der obigen Einschränkung. Tatsächlich findet man mit der Methode der Methanolwaschung des Faser-xanthogenates auch bei größtem CS_2-Überschuß nur etwa 15 Proz. höhere Xanthogenierungsgrade, als dem Verhältnis $2\,C_6H_{10}O_5 : 1\,CS_2$ entspricht. Wenn Bredée mit der Methode der Auswaschung mit gesättigtem eiskaltem Ammonchlorid und anschließender Jodtitration wesentlich höhere Xanthogenierungsgrade findet, so würde das, die Zuverlässigkeit der Methode vorausgesetzt, besagen, daß die Sulfthiokarbonatgruppen gegen eiskaltes Methanol unbeständiger sind wie gegen eiskaltes gesättigtes Ammonchlorid. Wenn tatsächlich ein maximaler Xanthogenierungsgrad von „scharf 100 glatt erreicht" wird, so würde nach meiner Auffassung wiederum ein pseudostöchiometrisches Verhältnis vorliegen.

Bredée glaubt mir entgegenhalten zu können, daß, wenn in der regenerierten Zellulose (Kunstseide) der Ordnungsgrad bzw. die Dichte der mizellaren Packung geringer ist als in der gewachsenen Faser, diese micellare Destrukturierung doch durch die Xanthogenierung und darauf folgendes Lösen verursacht sein muß. Das ist zweifellos auch der Fall, und ich bin der Meinung, daß bei der Einwirkung von überschüssigem Schwefelkohlenstoff auf regenerierte Zellulose, die bekanntlich in Merzerisierlauge stark quillt bzw. sich darin partiell auflöst, auch teilweise intramicellare Umsetzung erfolgt. Das bei der Sulfidierung von Kunstseide erreichbare, zahlenmäßig und zur Hauptsache wohl auch in Wirklichkeit dem permutoiden Monoxanthogenat entsprechende Zellulose-Xanthogenat ist aber m. E. im Prinzip verschieden von dem von Bredée erhaltenen. Dieses halte ich für im wesentlichen durch weitere micellare Oberflächenreaktion zustande gekommen, das aus der stark quellenden Kunstseide partiell durch intramicellare Reaktion gebildet wurde.

Im Gegensatz zu Bredée scheint es mir sicher, daß durch Nachsulfidierung in alkalischer Lösung wesentlich höhere Sulfidierungsgrade wie 100 erzielt werden können, in Übereinstimmung mit Faust, Geiger, Fink-Stahn-Matthes bis zu 180. Diese Befunde sind nicht anders zu deuten, wie daß bei der Lösung des Zellulosexanthogenates in Lauge zusammengehend mit der Aufweitung der Micelloberfläche durch die NaOH- und CS_2-Gruppen der im Überschuß vorhandene Schwefelkohlenstoff wie das Natron allmählich auch in das Micellinnere einzudringen vermögen. Die großmolekularen organischen Basen weiten das Micell so stark auf, daß fast völlige permutoide Sulfidierung eintreten kann.

Daß die Volumgröße der Agenden, mit denen die Zellulose umgesetzt wird, von maßgebender Bedeutung ist für den Umfang der Reaktion, geht z. B. aus den Befunden hervor, die sich ergaben, als die übrigen Alkalien, Li, K, Rb, Cs, bezüglich

Einwirkung auf Zellulose untersucht wur-
Liebigs Ann. Chem. **538**, 99, 1939). Auf die
gemachten Befunde geht Bredée bei seinen
achtungen über die Zusammensetzung der
izellulose nicht ein. Gerade aus jenen Beob-
ngen geht hervor, daß die Micelloberfläche
fester Begriff ist, daß sie immer in Relation
er Volumgröße der Agenden zu setzen ist.
in nicht der Meinung, wie Bredée anzuneh-
scheint, daß die Zusammensetzung der nor-
n Alkalizellulose $C_6H_{10}O_5$:NaOH ist. Viel-
scheint mir die Summe aller Untersuchun-
Vieweg, Gladstone, Karrer, eigene und
re) dafür zu sprechen, daß die Zusammen-
ng der in Merzerisierlauge gebildeten Natron-
lose sich mehr dem Verhältnis $2\,C_6H_{10}O_5$:
OH nähert wie dem $C_6H_{10}O_5$:NaOH.

Was nun einen Kernpunkt der Überlegungen
Bredée angeht: Die Schlußfolgerungen aus
Befunden bei der Azetolyse des Zellulosehalb-
ylates. Es war uns bekanntlich nicht mög-
mittels Methanolwaschung das Mono-xantho-
t $C_6H_9O_5 \cdot CS_2 \cdot Na$ zu erhalten. Aber auch
Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen der
olyse des Halbmethylates scheinen mir nur
n plausiblen Schluß zu gestatten. Wie Bre-
selbst sagt, beweist das Analysenresultat, daß
Xanthogenierung irgendwie inhomogen ver-
en ist. Eben um eine Deutung dieses „irgend-
handelt es sich! Auch Bredée bleibt sie
ldig. Ich kann nur wiederholen: Solange eine
siblere Deutung für die Ursache des bewiese-
inhomogenen Verlaufes der Xanthogenat-
tion nicht gegeben werden kann, solange
sen wir bei der unserigen, der micellaren Deu-
bleiben. Es kann heute, da wir in der ge-
ten Zellulosechemie immer ein unterschieds-
Verhalten der Glukoseanhydridreste einer
ptvalenzkette beobachten und ein unter-
edliches Verhalten auch theoretisch nicht zu
arten ist, unseres Erachtens ein anderer
nd als ein in räumlichen Verhältnissen be-
nder für inhomogene Reaktionsweise nicht
esehen werden. — Es bleibt dabei die Frage
n der besonderen Natur der Zellulosemicelle
n, ob Individualmicelle nach der ursprüng-
en Vorstellung von Meyer-Mark, Fransen-
elle nach Sauter oder Micelle mit durchgehen-
Makromolekülen nach Frey-Wyssling. Es
n hier auch keine Antwort gegeben werden
die Frage, welches das Verhältnis zwischen
dnetem, kristallisiertem und ungeordnetem,
rphem Anteil der Zellulose ist.

An kleineren Irrtümern, die in der Abhand-
von Bredée über meine Anschauungen ent-
halten sind, darf ich noch auf die folgenden hinweisen.

Ich betone, daß ich nicht derselben Meinung wie Bredée bin, daß das 1:1-Xanthogenat als permutoides Xanthogenat betrachtet werden darf. Das aus regenerierter Zellulose durch Quellung und partielle Lösung dieser in Merzerisierlauge erhaltene höher sulfidierte Xanthogenat unterscheidet sich von dem aus nativer Zellulose erhaltenen 1:1-Xanthogenat, wenn dieses tatsächlich erhalten werden kann. Dieses ist stärker micellar-oberflächlich xanthogeniert, jenes auch partiell intramicellar. Von einem wahren stöchiometrischen Verhältnis kann in beiden Fällen keine Rede sein. Unsere derzeitigen rohen Methoden gestatten es nicht, das zweifellos vorhandene abgestufte reaktionskinetische Verhalten der einzelnen Zellulosehydroxyle für die Xanthogenatreaktion auszunützen. Im Anschluß an Fink, Stahn und Matthes dürfte nur das (annähernd realisierbare) Tri-xanthogenat stöchiometrischer Zusammensetzung gehorchen.

Ich war auch ursprünglich (Liebigs Ann. Chem. **470**, 107, 1929) nicht der Meinung, daß ausschließlich (von mir gesperrt) das sekundäre Hydroxyl der Zellulose in der 2-Stellung die Xanthogenatreaktion eingehe. In der Originalarbeit ist gesagt, daß „der Schluß gezogen werden müsse, daß das 2-ständige sekundäre Hydroxyl der Zellulose die Viskosereaktion eingeht". Auf Grund späterer Modelluntersuchungen wurde dann gefolgert. daß ... „alle Hydroxyle der Zellulose zur Xanthogenatbildung fähig sind, und daß die Dithiokarbonatgruppen unter Berücksichtigung der zunächst eintretenden micellaren Oberflächenreaktion über das ganze Makromolekül der Zellulose wahllos verteilt sind" (mit Erich Leckzyck, Liebigs Ann. Chem. **522**, 58, 1936).

Meine heutige Auffassung bezüglich der Reaktionsweise der Zellulose anläßlich dieser Betrachtungen über den Verlauf der Xanthogenatreaktion zusammenfassend glaube ich in Übereinstimmung mit Bredée, daß die räumliche Betrachtungsweise vieler Zellulosereaktionen unentbehrlich für die Entwicklung der Chemie ist, aber im Gegensatz zu Bredée bin ich überzeugt, daß die Anschauungen über die micellare Reaktionsweise auch nach den Bredée'schen Darlegungen noch haltbar sind, ja, daß, wie es unlängst in einem Vortrage ausgesprochen wurde, die Chemie der Zellulose nach Klärung ihrer molekularen Natur in ihr zweites, in ihr letztes Stadium eintritt, in das Stadium der Klärung ihrer übermolekularen Natur.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Hauptlaboratorium der Aschaffenburger Zellstoffwerke Aktiengesellschaft, Pirna.

Gegenwartsprobleme der Holzchemie.

Von Th. Höpner (Pirna). (Eingegangen am 23. November 1940)

Die wirtschaftliche Entwicklung der letzten Jahrzehnte hat die Bedeutung des Holzes als Rohstoff für die chemische Industrie immer mehr in den Vordergrund gerückt. Namentlich die Zellstoffabriken haben unter dem Einfluß dieser Entwicklung immer mehr den Charakter von rein chemischen Betrieben angenommen, und im Zusammenhang damit hat auch die wissenschaftliche Holzforschung eine ungeahnte Förderung erfahren. Unsere gegenwärtige Lage fordert eine weitere Steigerung dieser Bemühungen, und deshalb kommt heute auch der systematischen Sammlung und Sichtung des weit verstreuten literarischen Materials erhöhte Bedeutung zu. In diesem Sinne ist das Erscheinen verschiedener einschlägiger Sammelwerke in den letzten Jahren besonders begrüßenswert. Wir erwähnen die Neuauflagen von Hägglund's „Holzchemie" (1938) und Schwalbe's „Chemie der Zellulose" (1938), weiter die Bücher von Trendelenburg, „Das Holz als Rohstoff" (1939) und, schon etwas weiter zurückliegend: Kollmann „Technologie des Holzes" (1936). Gerade die allerjüngste Zeit hat aber auf dem in Frage stehenden Gebiet schon wieder so zahlreiche und zum Teil sehr wesentliche Fortschritte gebracht, daß sich eine kurze Darstellung der wichtigsten Grundprobleme an Hand derselben sehr wohl lohnt. Historische Betrachtungen können dabei auf ein Mindestmaß beschränkt werden.

Wir beginnen mit einer kurzen Besprechung der wichtigsten chemischen Bestandteile des Holzes und ihrer Beziehungen zueinander, ohne Rücksicht zunächst auf die Anordnung und Verteilung derselben im Holzkörper. Ebenso lassen wir vorläufig alle Abweichungen außer Acht, die durch besondere mechanische Funktionen bestimmter Anteile (Astholz, Druckholz) bedingt sind, und weiter wollen wir von vornherein deutlich unterscheiden zwischen solchen Arbeiten, die sich auf die Trennung und Bestimmung der einzelnen Bestandteile beziehen und solchen, die sich mit der Erforschung der Konstitution der isolierten Substanzen beschäftigen. Nur um die Arbeiten der ersten Art soll es sich in diesem Abschnitt handeln.

Die Holzanalyse wird zumeist ihren Anfang nehmen mit der Entfernung gewisser Begleitsubstanzen, die nachträglich eingelagert sind, und deren Mengenverhältnisse deshalb keine festen zahlenmäßigen Beziehungen aufweisen. Diese Anteile wechseln auch bei botanisch nahe verwandten Arten, ja auch bei den einzelnen Individuen mengenmäßig so stark, daß eine rationelle Forschung sie besser an den Schluß stellt. Das Vorhandensein derselben erschwert jedoch die analytische Verarbeitung des Holzes außerordentlich, und unter diesem Gesichtspunkt müssen wir uns zunächst mit ihnen befassen. Über die Zweckmäßigkeit und die Art ihrer Entfernung durch Vorextraktion gehen die Meinungen denkbar weit auseinander. Besonders ablehnend verhalten sich Harris und Mitchell (1) sowie Cohen und Harris (2) im Hinblick auf das Lignin. Nach ihnen gehen sowohl mit verdünnten Säuren als auch mit schwachen Alkalien und verschiedenen Salzlösungen nicht nur Kohlehydrate, auch Ligninanteile in Lösung. In der älteren Arbeit wird insbesondere auch vor Behandlung mit heißem Wasser gewarnt, und die für Ahornholz angegebenen Verlustzahlen erscheinen in der Tat sehr bedenklich. Auch Freudenberg (s. u.) gibt an, daß bei Extraktion von Fichtenholz mit Alkohol-Benzol etwa 1 Proz. Lignin (bezogen auf Holz) in Lösung geht. Dagegen extrahieren Ritter und Barbour (3) mit 95proz. Alkohol, Alkohol-Benzol und heißem Wasser, letzteres jedenfalls bei Gegenwart von Gerbstoffen. Ebenso legen neuerdings Wiertelak und Dzierzgowski (4) auf diesen Punkt ganz besonderen Wert. Endlich hat Wiechert (5) nachgewiesen, daß der aus Rotbuchenholz mit Alkohol-benzol in Lösung gehende Anteil methoxylfrei ist und somit nicht dem Lignin zuzurechnen ist. Der wässerige Extrakt dagegen ergab, aus dem Methoxylgehalt berechnet, rund $^1/_4$ Proz. Lignin, bezogen auf Holz. Da jedoch nach neueren Anschauungen, auf die wir später zu sprechen kommen, das Methoxyl keineswegs ausschließlich im Ligninanteil gebunden ist, so ist die Zugehörigkeit auch dieses geringen Anteils fraglich. Ein wenig Lignin (2—3 Proz. der Gesamtmenge, also noch nicht 1 Proz. vom Holz), dessen Artzugehörigkeit durch Methoxylbestimmung und verschiedene Reaktionen sichergestellt wurde, extrahierte Brauns (6)[1]) sogar mit kaltem Alkohol aus black spruce. Ein Teil der beobachteten Unterschiede mag sich durch das wechselnde Ausgangsmaterial und durch verschiedenen Zerteilungsgrad erklären. Da jedoch unbedingt der Wunsch nach einem einheitlichen Verfahren vorliegt, so sind diese Widersprüche sehr zu bedauern. Die Entscheidung wird von Fall zu Fall zu treffen sein, je nach dem Ausgangsmaterial und dem Zweck der Arbeit, und auf alle Fälle ist es unerläßlich, bei allen Zahlenangaben die Art der Vorbehandlung hinzuzufügen. Soweit es sich um die Bearbeitung der Ligninfrage handelt, wird der Nutzen von Vorextraktionen wohl fast immer größer sein als ihr Nachteil; aber auch in Ansehung der Kohlehydrate muß die Frage aufgeworfen werden, ob gar zu leicht lösliche Anteile wirklich mit Recht dem Holzkörper zuzurechnen sind.

---

[1]) Nach Paper-trade-Journal **111**, Tappi Section 177 (1940), hat Brauns aus Tannenholz mit einem indifferenten Lösungsmittel bei Zimmertemperatur 2—3 Proz. vom Holz, also 8—10 Proz. des Gesamtlignins extrahiert und als ein helles Pulver mit 14,8 Proz. Methoxyl erhalten. Durch Methylierung stieg der Methoxylgehalt auf 21 Proz. Das chemische Verhalten dieses „nativen Lignins" wurde zum Ausgangspunkt wichtiger und weitgehender Schlüsse gemacht, auf die wir in diesem Zusammenhang noch nicht zu sprechen kommen. Derselbe Methoxylgehalt ergibt sich aus älteren Holzanalysen bei richtiger Berücksichtigung des an Kohlehydrate gebundenen Anteils.

Was die Löslichkeit der Hemizellulosen des enholzes in heißem Wasser anbetrifft, so braucht nur auf die alten Arbeiten Klason's zu ver- n (52), der durch sehr langes Kochen mit Wasser it Äther extrahierten Hackspänen bis zu 5 Proz. Substanz in Lösung brachte, die nach Hydro- teilweise Fehling'sche Lösung reduzierte. ebenso vorbehandeltem Holzschliff gingen bei sehr viel länger fortgesetzten Versuchen unter zz von $^1/_3$ Proz. Essigsäure rund 10 Proz. in ag, davon mindestens der vierte Teil Xylose. inzeitig wurden durch Alkohol noch etwa 2 Proz. ligninartigen Substanz in Lösung gebracht.

Ender und Übel (11) geben an, daß Alkohol l Hemizellulosen als auch Ligninbestandteile daß weiter die Ligninwerte nach Heißwasser- kktion unsicher werden. Bei der von Wiechert (5) nommenen Auskochung von Buchenholzmehl en $^1/_4$—$^1/_2$ Proz. an Hemizellulosen in Lösung agen sein.

Zu den unerwünschten Begleitstoffen gehören Harzen, Fetten, Gerbstoffen und Eiweißstoffen tlich auch gewisse Mengen von Luft und Wasser, als wichtige Wesensbestandteile des lebenden es das physiologische und physikalische Verhalten lben, letzteres auch noch bei der chemischen rbeitung, grundsätzlich mitbestimmen. Vom dpunkt der Kolloidchemie stellt so das Holz sehr kompliziertes, viele Phasen umfassendes em dar, zumal da die einzelnen Bestandteile mehr oder weniger hochmolekular sind; doch zweckmäßig, die Betrachtung unter rein chemi- n Gesichtspunkten bei den isolierten Haupt- ndteilen: Lignin, Zellulose und Hemizellulosen eginnen.

Eine übersichtliche Darstellung dieser Dinge dert feste Leitgedanken, die wir im folgenden entwickeln. Schon die Nennung der sogenannten otbestandteile führt mitten hinein in den Kampf Anschauungen und Meinungen. Ohne uns auf rische Betrachtungen einzulassen, wollen wir nur die Hauptprobleme feststellen, mit denen gegenwärtig die chemische Holzforschung be- ftigt. Das erste betrifft die Frage, ob Lignin Kohlehydrate im Holz chemisch miteinander unden sind oder nicht. Das zweite hat erst in rer Zeit eine schärfere Fassung gefunden und eht sich auf den Zustand dieser Hauptbestand- im lebenden oder frisch gefällten Holz. Es delt sich also um die Frage, ob Zellulose und in im Holz präformiert sind, oder ob sie erst bei verschiedenen Aufschlußverfahren aus un- nnten Vorprodukten entstehen.

Als Einteilungsprinzip für unsere Ausführungen en wir nicht die Probleme selbst, sondern die sich diesen ergebenden möglichen 3 Grundanschauungen den Aufbau der Holzsubstanz verwenden.

Die erste faßt die nach den üblichen Trennungs- ahren erhältlichen Substanzen als selbständige andteile auf, die nur mechanisch in bestimmter se einander zugeordnet sind, und deckt sich m Wesen nach noch mit der alten Inkrustations- rie. Sie ist herausgewachsen aus den Erfahrungen Technik und des Laboratoriums und findet eine tze in allen Verfahren, die bei einer glatten nnung möglichst übereinstimmende Zahlenver- nisse und möglichst ähnliche Endprodukte liefern. wird immer dem Verdacht unterliegen, daß ihr tandekommen durch die berechtigten Wünsche der Technik nach einer möglichst sauberen Abtrennung der Zellulose und durch den ebenso verständlichen Wunsch des Forschers nach möglichst klaren und eindeutigen Ergebnissen begünstigt worden ist. Der überzeugende Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung kann aber nur dann für erbracht gelten, wenn es gelingt, eine Trennung auf rein physikalischem Wege, also mit Hilfe reiner Lösungsvorgänge durchzuführen. Wir werden sehen, wie weit man auf diesem Wege gekommen ist.

Die zweite Auffassung nimmt im Holz, wenigstens zum Teil, chemische Verbindungen der Ligninsubstanz mit Kohlehydraten an Diese Anschauung kann sich in erster Linie auf die Schwierigkeiten berufen, die die Trennung im großen wie im kleinen erfahrungsgemäß verursacht. Um ihre Richtigkeit zu erweisen, ist es jedoch erforderlich, solche Verbindungen aus dem Holz zu isolieren. Dabei ist jeweils von vornherein zwei Einwänden zu begegnen: Erstens muß das Aufbereitungsverfahren so beschaffen sein, daß es bestimmt nicht selbst zur Entstehung neuer chemischer Bindungen führen kann — diese Gefahr dürfte zuweilen übersehen worden sein — und zweitens muß man natürlich sicher sein, daß es sich wirklich um chemische Verbindungen und nicht um zufällige Gemenge handelt. Es müssen also feste, ganzzahlige Mengenverhältnisse vorliegen, und außerdem müssen die isolierten Komplexe wenn möglich als Ganzes chemische Umsetzungen eingehen oder zum mindesten doch allen physikalischen Trennungsversuchen standhalten. Alle diese Feststellungen werden durch den hochmolekularen Charakter aller beteiligten Substanzen sehr erschwert.

Die dritte Auffassung endlich sieht die bekannten Bestandteile als Reaktionsprodukte an, entstanden aus primären Substanzen oder einer primären Substanz unbekannter Konstitution durch die zur Trennung benutzten Verfahren. Zu einer solchen Auffassung kann man kommen, wenn die entstehenden Produkte je nach der Art des benutzten Trennungsverfahrens verschiedene sind, wenn bei Anwendung ungewohnter Methoden die bekannten Bestandteile trotz mannigfacher Umsetzungen überhaupt nicht nachzuweisen sind, und wenn es endlich gelingt, den geforderten Bestandteilen ähnliche Produkte durch Anwendung der gewohnten Trennungsverfahren auch aus anderen, bekannten Ausgangsstoffen zu erhalten. Zum Beweis aber muß letzten Endes eine genaue Charakterisierung und Konstitutionsermittlung dieser Primärsubstanzen gefordert werden.

Die drei geschilderten Auffassungen haben gerade in den letzten Jahren durch die wissenschaftliche Polemik ihre extreme und deutliche Formulierung gefunden. Das damit begründete Einteilungsprinzip fällt natürlich zum Teil, aber doch keineswegs restlos, zusammen mit einer Anordnung der verschiedenen Arbeiten nach Autoren. Eine solche wäre aber für den vorliegenden Zweck weniger geeignet; denn Anschauungen bedürfen geradezu, um als Arbeitshypothesen fruchtbar zu sein, einer Einseitigkeit, die der Verwendung als Einteilungsprinzip günstig ist, im übrigen aber weder der Wirklichkeit des Objekts, nämlich eines komplizierten Naturstoffes, noch auch der Objektivität des Forschers entspricht, dessen vornehmstes Ziel immer in der Erreichung exakter Versuchsergebnisse und der Entdeckung neuer Tatsachen und nicht in der Durchfechtung einer einseitigen Theorie liegen wird; und solche Versuchsergebnisse werden auch dann nicht entwertet, wenn

die zugrunde gelegte Theorie sich als unzureichend erweist.

An den Anfang unserer Betrachtungen stellen wir den Ligninbegriff, und da dieser bis auf weiteres doch nicht anders als durch das zur Trennung benutzte Verfahren mit genügender Schärfe definiert werden kann, so wollen wir das Stoffgebiet in diesem Sinne noch genauer umgrenzen, indem wir vorerst solche Arbeiten heranziehen, deren Ziel es ist, den Kohlehydratanteil aufzulösen und einen Rückstand von grundsätzlich anderen Eigenschaften zu gewinnen. Trennungsverfahren, die den umgekehrten Weg einschlagen, sollen zunächst nur dann herangezogen werden, wenn die Menge des Kohlehydratrückstandes wirklich etwas über die quantitative Zusammensetzung des Holzes aussagt.

Indem wir so zunächst nach Ergebnissen suchen, die geeignet sind, die klassische Auffassung von der selbständigen Existenz einer präformierten Ligninsubstanz im Holz zu stützen, werden wir mit Recht die üblichen Ligninbestimmungsverfahren mit heranziehen, um so mehr, je schärfer und je eindeutiger die Ergebnisse sind. Hägglund (l. c. S. 223) definiert das Lignin als den „unverzuckerbaren Rückstand des von akzessorischen Bestandteilen befreiten Holzes", und bringt damit bereits zum Ausdruck, daß die Isolierung fast immer durch eine Säurehydrolyse bewirkt wird. Natürlich handelt es sich dabei in erster Linie um den Abbau der polymeren Kohlehydrate zu einfachen Bausteinen, doch kann die Möglichkeit einer gleichzeitigen Sprengung von Lignin-Kohlehydratbindungen bei einer solchen Behandlung niemals von vornherein abgelehnt werden. Der Existenzbeweis für ein selbständiges präformiertes Lignin fällt deshalb um so überzeugender aus, je schonender das Trennungsverfahren beschaffen war. Schärfere Methoden werden dann einen gewissen Wahrscheinlichkeitsbeweis liefern, wenn die Resultate verschiedener Verfahren qualitativ und quantitativ miteinander im Einklang stehen.

Die üblichen Ligninbestimmungsverfahren verwenden sehr konzentrierte Säuren, zumeist Salzsäure und Schwefelsäure, wobei letztere heut in weitaus überwiegendem Maße benutzt wird. Es ist ohne weiteres klar, daß bei Anwendung so starker Reagenzien die Bedingungen von Temperatur, Zeit und Konzentration eine ausschlaggebende Rolle spielen müssen, und mit Recht wird man ein starkes Argument für die Richtigkeit der Resultate darin erblicken, wenn dieselben in einem möglichst großen Intervall dieser variablen Arbeitsbedingungen konstant bleiben. In diesem Sinne ist die Ligninbestimmung schon lange der Gegenstand immer neuer und eingehender Untersuchungen gewesen, auf die wir hier nicht zurückkommen können. Einen größeren historischen Überblick über die Entwicklung des ganzen Arbeitsgebietes hat unlängst Kürschner (8) gegeben. Der große Umfang des einschlägigen Schrifttums beleuchtet am besten die Schwierigkeit des Problems.

Unter den neuesten Arbeiten erscheint uns besonders aufschlußreich eine Untersuchung von Freudenberg und Ploetz (9 und 10). Wir stellen diese grundlegenden Arbeiten hier an den Anfang. Zwar kommen die Verfasser letzten Endes zu dem Ergebnis, daß das Lignin an sich keine einheitliche Substanz darstellt und seine Bestimmung deshalb immer den Charakter einer Konventionsmethode behalten wird; sie finden aber doch auf dieser Grundlage eine befriedigende Definition, die es gestattet, unter den Ergebnissen verschiedener Methoden eine zweckmäßige und eindeutige Wahl zu treffen.

Der entscheidende Fortschritt wird dabei erzielt durch eine folgerichtige Auswertung der Unterschiede, die durch verschiedenartiges Ausgangsmaterial und wechselnde Säurekonzentration hervorgerufen werden. Es werden Fichte, Buche, Linde und Holundermark bei Schwefelsäurekonzentrationen von 62—80,5 Proz. untersucht — schwächere Säuren haben nicht die beabsichtigte Wirkung —, wobei im übrigen die Klason'sche Vorschrift beibehalten wird. Der Verlauf der Ausbeutekurve ist nun charakteristisch verschieden. Während bei Fichte zwischen 66,5 und 75 Proz. die Ausbeute praktisch konstant ist, tritt bei Rotbuche bei 66,4 Proz. ein scharfes Minimum auf, und bei Linde steigt die Ausbeute in dem untersuchten Bereich bei zunehmender Schwefelsäurekonzentration mit wachsender Geschwindigkeit an. Dabei ist aus den begleitenden Umständen zu schließen, daß die hinzutretenden Substanzmengen zunächst durchaus Lignincharakter haben. Aus diesem Grund ist die früher (s. u.) mitunter aufgestellte Forderung, daß die richtige Ligninausbeute ein Minimum betragen müsse, hinfällig. Dagegen wird ein eindeutiges Kriterium im Methoxylgehalt gefunden, der ein Maximum betragen muß. Diese Forderung fußt auf der berechtigten Voraussetzung, daß sowohl die bei zu hoher Säurekonzentration in das Lignin fallenden Zuckerkondensationsprodukte als auch die bei zu niedriger Konzentration ungelöst bleibenden Polysaccharide kein oder doch sehr viel weniger Methoxyl enthalten als das Lignin. Bei den erwähnten Hölzern verhält sich der Methoxylgehalt nun so, daß bei Fichte im Bereich der konstanten Ausbeute ein sehr langsames Ansteigen zu beobachten ist. Bei Buche fällt das Maximum des Methoxyls scharf mit der minimalen Ausbeute zusammen, und bei Linde wird im Verlauf der steigenden Ausbeuten das Methoxylmaximum bei einer 75proz. Schwefelsäure erreicht, worauf wieder ein Absinken erfolgt.

Im einzelnen sind aus diesen Arbeiten noch folgende Tatsachen besonders erwähnenswert: Die vorgeschriebene Nachhydrolyse mit verdünnter Salzsäure ist in den meisten Fällen unbedingt notwendig, um angelagerte Schwefelsäure abzuspalten. Diese macht sich besonders unangenehm beim Lindenholz bemerkbar, indem das Lignin beim Auswaschen teilweise in kolloide Lösung gebracht wird. Dabei zeigt sich die Uneinheitlichkeit der Substanz, indem der in Lösung gehende Anteil bei bestimmten Fraktionen eine abweichende Zusammensetzung aufweist. Solche Anteile, die geeignet sind, das Gesamtbild zu verschleiern, lassen sich mitunter aus dem Holz mit Äthylendiaminkupferoxyd entfernen, wobei freilich wohl stets ein erheblicher Anteil des gesamten Holzes in Lösung geht. Dies ist der Fall mit den soeben erwähnten Anteilen des Lindenlignins von abweichender Zusammensetzung, ebenso mit denjenigen Bestandteilen desselben Holzes, die mit weniger konzentrierten Säuren zunächst in Lösung gehen, und endlich mit einem Bestandteil des Fichtenholzes, der bei der Zuckerbestimmung nach Willstätter-Schudel zu hohe Reduktionswerte vortäuscht. Beim Holundermark zeigte es sich, daß hier, wie wohl bei allen zu jungen Pflanzenteilen, die Möglichkeit einer eindeutigen Ligninbestimmung durchaus in Frage steht, indem andersartige Bestandteile mit ins Lignin fallen. Werden dieselben jedoch vor der Bestimmung mit ver-

ter Schwefelsäure entfernt, so gehen auch meth-naltige Substanzen mit in Lösung, deren Art-hörigkeit unklar ist.

Die auf die geschilderten Erkenntnisse aufgebaute inbestimmung benutzt also jeweils diejenige wefelsäurekonzentration, die bei dem zu ver-itenden Material ein Lignin von maximalem oxylgehalt liefert. Dieselbe beträgt für Fichte Linde 75 Proz., für Buche 66,5 Proz. Die zu-rigen Ligninwerte lauten: Fichte 26,2 Proz., e 25,3 Proz., Buche 22,3 Proz.; und die ent-chenden Methoxylwerte: Fichte 16,1 Proz., Linde Proz., Buche 21,8 Proz. Beim Vergleich ist die kung der Vorextraktion nicht zu vergessen.

Bei aller Zustimmung ist nicht zu übersehen, daß mindesten vom rein theoretischen Gesichtspunkt der Gedankengang nicht ganz zwingend ist. Wie Beispiel des Fichtenholzes zeigt, gibt es durchaus densationsreaktionen, bei denen die Ausbeute ckgeht, während der Methoxylgehalt entspre-nd ansteigt, und damit denjenigen Prozentsatz rsteigen wird, der dem Lignin ursprünglich zu-mt. Auch Brauns (6) weist ausdrücklich darauf daß sein natives, aus black spruce gewonnenes in, das allerdings nur einen Bruchteil des Gesamt-ins darstellt, keineswegs einen besonders hohen 8 Proz.) Methoxylgehalt besitzt (siehe Fußnote 1 Seite 98).

Von etwas älteren Arbeiten, die den gleichen genstand behandeln, erwähnen wir als besonders htig einen Aufsatz von Ender und Uebel (11), in die, wie wir gesehen haben, nur unter bestimmten aussetzungen berechtigte Forderung der mini-en Ausbeute deutlich ausgesprochen ist.

Für den Vergleich von Laub- und Nadelhölzern weiter besonders bemerkenswert eine Arbeit von Storch (12). In dieser wird die Tatsache fest-tellt, daß beim Arbeiten mit starker Schwefel-re ein bestimmter Anteil des Lignins zunächst Lösung geht, der erst bei nachfolgendem Ver-nen und Aufkochen wieder ausgefällt wird. Bei hte ist dieser Anteil nur gering; bei Buche dagegen rägt er rund 50 Proz. des Gesamtlignins. Beim beiten mit 64 proz. Schwefelsäure werden dort ächst nur 12 Proz. unlösliches Lignin erhalten. itere 10—12 Proz. fallen erst beim Verdünnen der sung aus. Beide Anteile stehen nach Methoxyl-alt und Elementaranalyse einander sehr nahe. e Tatsache interessiert besonders im Hinblick auf später zu behandelnden Arbeiten Hilperts, der nliche Erscheinungen zum Ausgangspunkt weit-gender Folgerungen gemacht hat. Wie wir später en werden, ist auch Freudenberg beim Arbeiten t Cuproxam zu einer Unterscheidung zwischen lichem und unlöslichem Lignin gekommen. Da bei r Darstellung natürlich nur der zuletzt genannte teil seine ursprüngliche Struktur beibehalten kann, rden von ihm die Begriffe „geformtes“ und „un-formtes“ Lignin geprägt. Auch nachträglich kann m Schwefelsäurelignin der lösliche Anteil durch lte verdünnte Natronlauge, Pyridin oder wässeriges eton entzogen werden. Wird Buchenholzmehl mittelbar bei Wasserbadtemperatur mit 5proz. tronlauge behandelt, so gehen bis zu 35 Proz. der bstanz in Lösung, wobei das geformte Lignin sich Rückstand anreichert, während Gesamtlignin und ementaranalyse unverändert bleiben. Hierdurch nn der Eindruck entstehen, als ob das Holz un-rändert in Lösung ginge.

Eine genauere Untersuchung des in verdünnter Natronlauge löslichen Ligninanteils wurde weiter von Müller und Storch (13) durchgeführt, wobei auch die Ausbeuteverhältnisse noch exakter festgelegt wurden. Nach Entfernung von 22 Proz. der Holzsubstanz durch 4proz. Natronlauge war der Lignin-gehalt im Rückstand von 24,5 auf 28,2 Proz. gestiegen, während die Rechnung 31,4 Proz. verlangt. Der gelöste Ligninanteil konnte nach Ausfällen der Hemi-zellulose mit Methanol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, noch eleganter durch Methylieren mit Dimethylsulfat abgeschieden werden. Das mit Schwefelsäure ausgefällte Alkalilignin entsprach in seiner Zusammensetzung dem Cuproxamlignin und gab ein Kondensationsprodukt mit p-Chlorphenol.

Eine interessante neue Möglichkeit zur Prüfung von Ligninpräparaten auf restliche Zelluloseanteile und humifizierte Kohlehydrate hat unlängst Kürschner (14) angegeben. Das Lignin selbst wird nach einem früher von demselben ausgearbeiteten Verfahren in einfacher Weise mit alkoholischer Salpetersäure in Lösung gebracht und der ungelöste Rückstand bestimmt. Die von Kürschner angegebenen Beispiele können vorläufig wohl nur als Hinweise gelten. Immerhin ist es wichtig festzustellen, daß das Schwefelsäurelignin bei dieser Prüfung recht günstig abschneidet. Ungünstiger liegen die Verhältnisse beim Salzsäurelignin, und aus den für Freudenberg-Lignin angegebenen Zahlen kann man vorläufig wohl nur entnehmen, daß die mehrfach abgeänderte und verbesserte Darstellung desselben ganz besondere Sorgfalt erfordert.

Diese Säurelignine werden für die Holzanalyse wohl immer ihre Bedeutung behalten. Sie sagen aber direkt natürlich nichts aus über die Beziehungen der Substanz zu den anderen Holzbestandteilen vor der Behandlung. Ebenso sind sie ungeeignet für die Bearbeitung von Konstitutionsfragen, da mit chemischen Veränderungen während der Reaktion, namentlich mit Kondensationsvorgängen, unbedingt gerechnet werden muß. Wir kommen deshalb im folgenden auf solche Arbeiten zu sprechen, bei denen die Säurewirkung nach Möglichkeit vermieden oder doch auf ein Minimum beschränkt wurde.

Besonderes Interesse kommt in diesem Sinne dem von Fredenhagen in die Holzchemie eingeführten wasserfreien Fluorwasserstoff als Aufschlußreagens zu. Das Verfahren ist in neuester Zeit besonders von Wiechert (5, 15) ausführlich bearbeitet und dargestellt worden. Über die von diesem angewandten Vorextraktionen mit Alkohol-Benzol und destilliertem Wasser ist oben schon gesprochen worden. Wenn Wiechert weiter ausdrücklich feststellt, daß das benutzte Reagens als Lösungsmittel und nicht als Säure fungiert, so wird man freilich einige Bedenken haben, da die Möglichkeit der Wasserabspaltung aus bestimmten Holzanteilen, auch wenn dieses noch so sorgfältig getrocknet ist, gar zu nahe liegt. Aber selbst wenn man einen solchen Vorgang, der auf alle Fälle nur geringe Ausmaße annehmen kann, als möglich annimmt, stellt das Verfahren eine außerordentlich wertvolle Bereicherung der für die Holzchemie verfügbaren Forschungsmethoden dar. Die beim Aufschluß sich abspielende Hauptreaktion ist von grundsätzlich anderer Art als bei den bisher besprochenen Aufschlußmitteln. Ob die erste Phase wirklich in einem reinen Lösungsvorgang besteht, soll, wie gesagt, vorerst dahingestellt bleiben. Jedenfalls findet man im Endprodukt nicht niedermole-

kulare Kohlehydrate, sondern die Fluoride der einfachen Zucker. Außerdem ist die große Reaktionsgeschwindigkeit des ganzen Vorgangs (unter geeigneten Umständen nur 10 Minuten) bemerkenswert, die es gestattet, die ganze Reaktion, wenigstens bei Nadelhölzern, in den Filtertiegel selbst zu verlegen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß auch gröberes Material vollkommen aufgeschlossen wird; dafür muß dieses allerdings absolut trocken sein. Das fertige Lignin besitzt noch die ursprüngliche Holzstruktur, wovon Rüdiger (16) bei mikroskopischen Dünnschnitten Gebrauch gemacht hat. Das Bild wird allerdings durch Quellungserscheinungen stark entstellt. Bemerkenswert ist die große Reinheit des Präparates, das einen sehr geringen Aschegehalt und keinerlei nachweisbaren Reste weder des Aufschlußmittels noch auch solche von Zellulose, Pentosanen oder Huminsubstanzen enthält. Die Anwesenheit der letzteren ist schon dadurch ziemlich ausgeschlossen, daß die wasserfreie Lösnug, die die Kohlehydrate bzw. deren Fluoride enthält, entfernt wird, bevor die Behandlung mit warmer, verdünnter Säure beginnt. Außerdem wurde durch einen besonders eleganten Versuch gezeigt, daß auch ein mit Zuckerlösung imprägniertes Holz (auch Xylose wurde verwendet) keine erhöhten Ligninausbeuten liefert.

Auch bei diesem Verfahren zeigt sich endlich das unterschiedliche Verhalten von Laub- und Nadelhölzern. Während bei Fichte bei — 10° eine glatte Abtrennung der Lösung vom Ligninrückstand möglich ist, muß man bei Buche auf — 60 bis — 65° gehen, da anderenfalls der größte Teil des Lignins in eine stabile Suspension übergeht, ja bei wiederholter Einwirkung kann auf diesem Wege die Gesamtmenge des Buchenlignins kolloid in Lösung gebracht werden. Es wird also hier kein Unterschied von geformten und ungeformten Ligninanteilen, überhaupt kein Hinweis auf das Vorliegen verschieden hoch polymerer Fraktionen beobachtet. Daß auch das Flußsäurelignin beim Aufschluß gewisse Veränderungen erlitten hat, geht aus seiner geringen Löslichkeit in Dioxan-Salzsäure sowie aus dem unterschiedlichen Verhalten der bei — 10 und — 65° gewonnenen Präparate gegen Azetylbromid hervor und wird auch von Wiechert selbst betont. Diese Veränderungen können jedoch nicht von sehr tiefgreifender Natur sein, und für die Konstitutionsforschung empfiehlt sich das Flußsäurelignin ebensowohl durch seine schonende Herstellung wie durch seine Reinheit. Die gefundenen Ligninmengen betragen für Rotbuche 24,85 Proz., für Kiefer 27,82 Proz., für Fichte 27 Proz. Die vergleichsweise gute Übereinstimmung der Resultate mit denjenigen des Schwefelsäure- und des Salzsäureverfahrens ist ein starkes Argument für die Brauchbarkeit aller drei Methoden.

Auflösung des Kohlehydratanteils ganz ohne Säurewirkung sollte mit Cuproxam möglich sein. Auf die Durcharbeitung dieses Verfahrens hat Freudenberg besondere Mühe verwendet. Die Auflösung geht weit schwerer vonstatten, als man nach dem Verhalten der reinen Zellulose erwarten sollte, ja ohne eine zusätzliche Säurebehandlung gelingt sie überhaupt nicht vollständig. Diese Erfahrung ist vielleicht der stärkste Einwand gegen die selbständige Existenz des Lignins in der Holzsubstanz; ein Gegenbeweis ist es gleichwohl nicht, und deshalb soll das Freudenberg-Lignin noch in diesem Abschnitt behandelt werden (17 und 18).

Zu Beginn des recht komplizierten Verfahrens (19, 20, 21) werden alle leicht extrahierbaren Substanzen entfernt, um nachträgliche Bildung unlöslicher Kondensationsprodukte nach Möglichkeit zu vermeiden. Als Extraktionsmittel dienen Alkohol-Benzol, verdünnte Natronlauge und Ameisensäure. Zwischenein wird nach einer späteren Vorschrift (22) zur Beförderung des Aufschlusses bei Gegenwart von Kalziumrhodanid als Quellungsmittel naß vermahlen. Im ganzen werden durch diese Extraktionen bei Fichte rund 10 Proz. der Holzsubstanz entfernt, und zwar neben Harzen und Fetten auch kleine Mengen von Lignin und Kohlehydraten. Bezüglich der löslichen Kohlehydrate wird ausdrücklich hervorgehoben, daß dieselben bei der später folgenden Behandlung mit siedender 1 proz. Schwefelsäure keine Huminsubstanzen bilden würden. Die mit Alkohol-Benzol und verdünnter Natronlauge extrahierbaren Ligninmengen sind bei Fichte sehr geringfügig. Die mit Ameisensäure löslichen (maximal 3 Proz. vom Holz) verdienen aus später zu erörternden Gründen besondere Beachtung. Ihren Ligninchrakter bekunden dieselben durch den hohen Methoxylgehalt von 15 Proz.; doch sind sie auch löslich in verdünnter Natronlauge und 66proz. Schwefelsäure, sowie zum Teil in Cuproxam. Auch bei der Bestimmung des Schwefelsäurelignins gehen sie natürlich zunächst in Lösung, fallen jedoch beim Verdünnen und Aufkochen wieder aus. Dabei verlieren sie natürlich die ursprüngliche Holzstruktur, so daß wir hier ungeformte Ligninanteile vor uns haben.

Nach Durchführung sämtlicher Vorbehandlungen läßt sich dann der Rückstand bis auf 30—35 Proz. in Cuproxam lösen. Der verbleibende Rest besteht auffallenderweise aus gleichen Teilen von Zellulose und Lignin und kann nur nach Kochen mit 1 proz. Schwefelsäure weiter aufgespalten werden. Beide Behandlungen werden mehrfach wiederholt. Von den 27 Proz. Gesamtlignin, die im Fichtenholz zumeist gefunden werden, fallen, wie gesagt, maximal 3 Proz. (bez. auf Holz) als ungeformtes Lignin an, das in den genannten Reagenzien löslich und deshalb anscheinend niedermolekular oder nur glukosidisch gebunden ist (26). Das eigentliche Freudenberg-Lignin enthält dank der vorangegangenen Extraktionen nur geformte Anteile und hat 15,5—15,8 Proz. Methoxyl. Die Ausbeute ist bei altem Fichtenholz größer als bei jungem (26 gegen 16 Proz.), mutmaßlich weil bei letzterem das Lignin noch nicht so hoch kondensiert und noch mit Kohlehydraten verbunden ist. Nach Hydrolyse stieg die Ausbeute von 16 auf 20—22 Proz. (23).

Das geformte Lignin muß nach Freudenberg im Holz präformiert sein, weil die nachgewiesenen aromatischen Grundkörper unter den Bedingungen des Holzaufschlusses keine ligninartigen Kondensationsprodukte liefern. Vor allem wird eine Bildung aus Zuckerstoffen während der Aufbereitung abgelehnt, weil ein großer Teil in Form von Phenolderivaten wiedergewonnen werden kann. Die Stichhaltigkeit dieser beiden Schlüsse kann nur der spezialisierte Fachmann beurteilen. Ohne weiteres bindend erscheinen sie zunächst nicht. Zugegeben wird, daß das isolierte Lignin gegen seine Aufschlußmittel weniger reaktionsfähig ist als das ursprüngliche, daß es also offenbar weitere Kondensationen durchgemacht hat, und die Reaktionen noch unbekannter Primärsubstanzen können wohl nicht ohne weiteres aus dem Verhalten bekannter, wenn auch verwandter

e erschlossen werden. Wir können in diesem tt nur nachdrücklich auf die Ausführungen von hütz (24) verweisen[2]).

Besondere Bedeutung gewinnt das Cuproxam- beim Buchenholz, bei dem (20) mit verdünntem ii bereits 25 Proz. der Holzsubstanz in Lösung , mit Ameisensäure weitere 8—10 Proz. Auch eitere Behandlung mit Cuproxam und verdünnter efelsäure verläuft sehr viel glatter als beim enholz, und am Ende der Behandlung verbleiben 2 Proz. geformtes Lignin mit 21 Proz. Methoxyl, etwa die Hälfte des aus dem unvorbehandelten erhältlichen Schwefelsäurelignins. Später (27) noch eine genauere Untersuchung der einzelnen ile und eine ausführliche Zusammenfassung der uche gewonnenen Ergebnisse gegeben: Mit ver- ter Natronlauge werden vorwiegend Polysaccha- entfernt. Die Ameisensäurebehandlung liefert oz. eines dem Endprodukt sehr ähnlichen Lignins 20,5 Proz. Methoxyl.

Eine sorgfältige Nachprüfung dieser Ergebnisse le von Wedekind und Müller (28) durch- hrt. Dabei wurde die Zwischenbehandlung ver- hsweise mit 1proz. Schwefelsäure, 7proz. Oxal- e und 3proz. Natronlauge durchgeführt. Die Aus- e an geformtem Lignin betrug auch hier 10 bis roz.

Schon frühzeitig hat Freudenberg endlich das fahren zur Auslösung des Kohlehydratanteils aus roskopischen Dünnschnitten benutzt, wobei ein mmenhängendes Ligningerüst zurückbleibt, das Stelle der Fibrillen entsprechende Hohlräume t (29, 30).

Die neueren Arbeiten von Freudenberg und etz, bei denen Äthylendiaminkupferoxyd und neckenferment zur Aufteilung der Holzsubstanz utzt wurden, finden sinngemäß erst später ihren tz, da die Ergebnisse doch schon sehr viel deut- ere Hinweise auf die Beziehungen zwischen nin- und Kohlehydratanteil liefern.

An dieser Stelle sei eine kurze Zusammenstellung wichtigsten Zahlenergebnisse eingefügt.

Salzsäurelignin. ⌀ der von Hägglund (31) ch S. 197) angeführten Zahlen.
Fichte 27,4 Proz. mit 15,3 Proz. Methoxyl, 63,9 Proz. C, 6,0 Proz. H.

Schwefelsäurelignin nach Ender und Uebel). Vorextraktion mit Äther, Aufschluß mit proz. Schwefelsäure.
Fichte 26 Proz., 12,3 Proz. Methoxyl.
Buche 22,6 Proz.

Schwefelsäurelignin nach Storch (12). Vor- traktion nicht angegeben. Aufschluß mit rund proz. Schwefelsäure, direkt abfiltriert.
Fichte 27,6 Proz., 14,9 Proz. Methoxyl, 65 Proz. C, 5,4 Proz. H.
Buche 11,8 Proz., 19,2 Proz. Methoxyl, 63 Proz. C, 5,6 Proz. H.
ch Verdünnen filtriert.
Fichte 28,1 Proz., 64,7 Proz. C, 5,6 Proz. H.
Buche 23 Proz., 20 Proz. Methoxyl.

(Der mit 4proz. Natronlauge extrahierte und mit Schwefelsäure gefällte Anteil hat 21,5 Proz. Methoxyl, 60 Proz. C, 6,1 Proz. H.)

Schwefelsäurelignin nach Freudenberg und Ploetz (9, 19). Vorextraktion mit Alkohol-Benzol. Konz. Fichte 75 Proz., Buche 66,5 Proz.
Fichte 26,3 Proz., 16,1 Proz. Methoxyl, 68,9 Proz. C, 5,6 Proz. H.
Buche 22 Proz., 21,8 Proz. Methoxyl.

Flußsäurelignin nach Wiechert (5, 15). Vor- extraktion mit Alkohol-Benzol und heißem Wasser.
Fichte 27 Proz.
Buche 24,9 Proz., 19,6 Proz. Methoxyl, 60,8 Proz. C, 5,5 Proz. H.
(Dasselbe Buchenholz lieferte mit 72proz. Schwefel- säure nach Ender und Uebel im Verdrängungsver- fahren 25,3 Proz., mit 42proz. Salzsäure nach Heuser und Skjölderbrand 25,5 Proz. Noch besser war die Übereinstimmung aller drei Verfahren beim Kiefernholz.)

Cuproxamlignin nach Freudenberg (l. c.). Vorextraktion mit Alkohol-Benzol, verdünnter Natron- lösung und Ameisensäure.
Fichte 24—26 Proz. geformtes Lignin, 15,5 bis 15,8 Proz. Methoxyl, 66—67 Proz. C, nach gründ- licher Entwässerung 16,8 Proz. Methoxyl, 66 bis 67 Proz. C, 6 Proz. H, bis 3 Proz. ungeformtes Lignin.
Buche 10—12 Proz. geformtes Lignin mit 21,5 Proz. Methoxyl, 60,5 Proz. C, 5,8 Proz. H, Rest un- geformtes Lignin 20,5 Proz. Methoxyl[3]).

Wir sehen also, daß eine ganze Reihe sehr ver- schiedenartiger Bestimmungsmethoden Ligninwerte liefert, deren Übereinstimmung in Anbetracht der im Material begründeten Verschiedenheiten für sehr befriedigend gelten muß. Die Tatsache, daß die Methoxylwerte bei verschiedener Behandlungsweise ein wenig schwanken, kann hieran nichts ändern. Trotz aller Bedenken, die in den letzten Jahren gegen die gesamte Ligninchemie laut geworden sind, wird man also mit Recht den Schluß ziehen, daß es sich bei der in Frage stehenden Substanz wirklich um einen durch ganz bestimmte und von den Begleitstoffen deutlich abweichende Eigenschaften charakterisierten Naturstoff handelt. Diese Auffassung wird zur Ge- wißheit, wenn wir weiter die Tatsache hinzunehmen, daß es umgekehrt auch gelingt, das Lignin aus dem Holz herauszulösen unter Hinterlassung eines Kohle- hydratrückstandes, der sich mit der auf dem ersten Wege erhaltenen Ligninmenge sehr befriedigend zu 100 ergänzt. Die diesbezüglichen Arbeiten führen uns hinüber in die Chemie der Kohlehyratbestandteile des Holzes, und wir erwähnen deshalb an dieser Stelle nur die wichtigsten Tatsachen.

Als erstem gelang es E. Schmidt (32), durch Behandlung von Buchenholz mit Chlordioxyd und Pyridin in wässerigem Medium eine ligninfreie Kohle-

[2]) Auch Schorigin und Makorowa-Seml- nskaja haben neuerdings einen interessanten ll des Überganges von Kohlehydraten zu karbo- klischen Verbindungen mitgeteilt [C. R. Acad. Sci. SSR. **23**, 915—918 (1939); Ref. Chem. Zbl. **1940**, 3659].

[3]) Brookbank und Brauns [Paper Tr. J. **110**, Tappi sect. 55 (1940)] haben sich große Mühe gegeben, chemische Unterschiede zwischen Splint- und Kernholz-Lignin von Douglas fir sowie Tannen- Lignin nachzuweisen, ohne jedoch zu einem positiven Resultat zu kommen. Dabei wurde Schwefelsäure- lignin, Willstätter-Lignin, Thioglykolsäurelignin, Phenollignin und die azetylierten und methylierten ätherunlöslichen Anteile des letzteren analysiert.

hydratfraktion, die sogenannte Skelettsubstanz, in einer Ausbeute von rund 77 Proz. zu gewinnen, also in einer Menge, die den allgemeinen für Buche angegebenen Ligninwerten durchaus befriedigend entsprechen würde. Nach eigener Angabe des Autors fehlt diesem Präparat jedoch der sogenannte Galaktoseanteil, der außer der Galaktose selbst auch die in genetischer Beziehung mit derselben stehenden Stoffe: Galakturonsäure (54) und Arabinose enthalten soll. Nun sind nach den Angaben von Hägglund (Buch S. 115) im Gegensatz zu Fichte (mit 1,4 Proz) bei Buche nur sehr geringe Mengen Galaktose vorhanden. Über den Gehalt an Galakturonsäure und Arabinose vgl. O'Dwyer (7) sowie Voss und Mitarbeiter (33). Es ergiebt sich, daß der Fehlbetrag jedenfalls nur gering sein kann.

Wirklich die gesamte Kohlehydratfraktion dürfte die zuerst von Kurth und Ritter (25 und 47) dargestellte „Holozellulose" umfassen, die auch Galaktose in meßbaren Mengen enthält. Dabei erwies sich der Unterschied gegen aus dem gleichen Material gewonnene Skelettsubstanz in der Tat als ganz geringfügig; doch ist das Verfahren hinsichtlich des Zeitaufwandes dem Schmidt'schen weit überlegen. Die Behandlungsweise wurde mehrfach abgeändert, wobei als Aufschlußmittel Chlor und Chlordioxyd in Verbindung mit alkoholischem Pyridin und alkoholischem Monoäthanolamin benutzt wurden. So haben später Ritter und van Beckum (35, 36 und 37) aus einer größeren Anzahl von amerikanischen Hölzern, von denen einige unseren Zellstoffhölzern nahe genug verwandt sind, die Holozellulose in Mengen isoliert, die sich mit den zugehörigen Werten für Schwefelsäurelignin bis auf weniger als $^1/_2$ Proz. zu 100 ergänzen.

Ähnliche Arbeiten wurden mit anderen Ausgangsmaterialien von Voss, Bauer und Pfirschke (33) sowie von Tadokoro und Kabayashi (34) durchgeführt.

Diese neuen Ergebnisse gestatten nun auch eine richtige Verteilung gewisser leicht nachweisbarer Gruppen des Holzes auf den Lignin- und Kohlehydratanteil. Bereits E. Schmidt (53) konnte feststellen, daß sich das gesamte esterartige Azethyl des Buchenholzes in der Skelettsubstanz, und zwar im schwer löslichen Xylan befand. Desgleichen trug die Skelettsubstanz noch Methoxyl- und Karboxylgruppen. Kurth und Ritter gaben die Verteilung für Tannenholz noch genauer an (25). Vgl. auch Ritter und Bird (48).

		Methoxyl	Karboxyl	Azethyl[1])
Holz	100 %	5,46 %	0,81 %	1,80 %
Holozellulose .	71,3 %	0,67	0,80	1,79
Lignin . . .	28,5 %	4,64	—	—

[1]) Davon ca. $^1/_6$ als Formyl.

Karboxyl und Azetyl sind also ihrer gesamten Menge nach im Kohlehydratanteil gebunden, während es sich beim Methoxyl nur um einen kleinen Bruchteil handelt. Runkel und Lange (57) geben für das Lignin 4,6 Proz., für den Kohlehydratanteil 1,5 Proz. von Holz für Methoxyl an.

Wieder auf anderem Wege haben Müller und Bartholomé (39) das Verhältnis der beiden Anteile im Buchenholz bestimmt. Durch Behandlung mit Dioxan-Salpetersäure gewannen sie einen Rückstand von 81,5 Proz., der bei der Ligninbestimmung mit 64 proz. Schwefelsäure noch 3,9 Proz. Lignin lieferte, so daß sich ein Kohlehydratanteil von 77,6 Proz. errechnet. Mit Chlor und Ammoniak erhielten sie entsprechend 79,7 Proz. Rückstand mit 1,8 Proz. Lignin = 77,9 Proz. Kohlehydratanteil. Dasselbe Holz gab nach dem Verfahren von Freudenberg 12 Proz. geformtes Cuproxamlignin, mit 64 proz. Schwefelsäure bei direktem Abfiltrieren ebenfalls 12 Proz., bei gleicher Behandlung mit Verdünnen und Aufkochen 22,5 Proz. Gesamtlignin, womit wieder die Ergänzung zu 100 gegeben ist.

Besonders interessant ist es endlich, daß es neuerdings auch nach dem sonst für analytische Zwecke weniger geeigneten Sulfitverfahren gelungen ist, ein Präparat zu gewinnen, daß die Bezeichnung Holozellulose verdient. Calhoun, Yorston und Maass (38) erhielten durch sehr schonenden Aufschluß von Tannenholzmehl bei 50° in 72,6 Proz. Ausbeute einen Stoff, der nur noch 0,9 Proz. Lignin enthielt (bezogen auf Holz), während der Ligninanteil des gleichen Holzes durch direkte Bestimmung zu 27,5 Proz. gefunden wurde. Wenn auch aus dem Zahlenmaterial hervorgeht und von den Verfassern selbst zugegeben wird, daß die quantitativen Verhältnisse wegen des abweichenden Verhaltens der bei so tiefer Temperatur erzeugten festen Ligninsulfosäure bei der Ligninbestimmung noch nicht ganz eindeutig sind, und auch die Zusammensetzung des Produktes noch nicht näher bekannt ist, so handelt es sich hier doch um ein Resultat von grundsätzlicher Bedeutung, das allgemein überrascht haben dürfte.

Alle diese Verfahren arbeiten mit Holzmehl. Die Gewinnung von Holozellulose unter Erhaltung der Faserstruktur in technischem Ausmaß ist ein sehr verlockendes Problem, das jedoch trotz aller Versuche und Teilerfolge noch weit von seiner Verwirklichung entfernt sein dürfte [vgl. Jayme, Storch und Mitarbeiter (55 und 56)]. Die Holozellulose ist noch nicht ohne weiteres defibrierbar, so daß für die Verkittung der Fasern untereinander anscheinend nicht das Lignin oder doch nicht dieses allein verantwortlich ist. Das Haupthindernis bei Anwendung des Verfahrens auf größere Mengen liegt in dem geringen Eindringungsvermögen des Chlors, das eine sehr weitgehende Zerkleinerung notwendig macht.

Die günstigsten quantitativen Verhältnisse sollte man eigentlich bei denjenigen Verfahren erwarten, die das Lignin mit neutralen organischen Lösungsmitteln entfernen. Solche Methoden wären zugleich geeignet, den Beweis für eine rein physikalische Vergesellschaftung von Lignin und Kohlehydraten zu erbringen. Ähnlich wie beim Cuproxam hat sich aber auch hier im allgemeinen eine, wenn auch noch so geringe, Säurebehandlung als nötig erwiesen. Auch wo ein Säurezusatz nicht stattfindet, kann doch eine hydrolytische Wirkung der vom Holz selbst abgespaltenen Essigsäure nicht abgelehnt werden. Vor allem aber haben alle diese Verfahren insofern enttäuscht, als der Kohlehydratanteil auch bei größter Vorsicht stets stark angegriffen wird.

Besondere Erwartungen sind auf das Dioxan als Lösungsmittel gesetzt worden, weil es wirklich neutral ist und selbst keine reaktionsfähigen Gruppen enthält. Nach Storch (41) bleibt hier jedoch auch bei Gegenwart kleiner Salzsäuremengen die Ligninauslösung sehr unvollständig, während gleichzeitig erhebliche Mengen von Kohlehydraten in Lösung gehen [vgl. hierzu Wedekind (58)]. Äußerst wichtig ist die Feststellung Storchs, daß Dioxanlignin und Schwefelsäurelignin bei Buche sowohl als auch bei Fichte in der Elementarzusammensetzung praktisch voll-

nen übereinstimmen. Auch für die Azethylate wird dies bei Buche festgestellt, und dasselbe endlich auch der Fall bei Phenolligninen, die seits direkt aus Buchenholz, anderseits aus dem rrechenden Dioxanlignin dargestellt waren.

Einen größeren Umfang hat die Literatur über Holzaufschluß mit Alkoholen und Phenolen. hierbei gehen stets große Mengen von Hemiosen mit in Lösung, und zum mindesten bei esenheit von Wasser treten Moleküle des Lösungsls in das Ligninmolekül ein, so daß die Ausbeuteältnisse recht unübersichtlich werden (50). Interit ist in diesem Zusammenhang die von Brauns d 51) gemachte Feststellung, daß Methanollignin 20,9 Proz. Methoxyl durch 72proz. Schwefelsäure rmales Klason-Lignin mit 16,4 Proz. Methoxyl geht. Die beim Aufschluß neu aufgenommenen xylgruppen sind also grundsätzlich anders geden als die ursprünglichen. Nach Friedrich (40) mit Lauge nur die Hälfte des aufgenommenen oxyls abgespalten, während aus Essigsäure- bei gleicher Behandlung alle aufgenommenen hylgruppen eliminiert werden.

Auch hier beschleunigen Wasserstoffionen die ktion, aber auch beim Arbeiten ohne Säurezusatz te aus dem starken Abbau der Hemizellulosen der günstigen Wirkung von zugesetztem Wasser rn diese nicht nur in der Verhinderung von Konationsvorgängen besteht) auf hydrolytische Vorge zu schließen sein, wobei, wie schon erwähnt, die Essigsäure des Holzes eine Rolle spielen mag. n Aronowsky und Gortner (49) heben ausklich hervor, daß bei ihren Aufschlußversuchen höheren Alkoholen die Lösungen nach der hung stets sauer waren, und Erbring (46), mit Glykol und Glyzerin gearbeitet hat, macht falls die „sich von selbst einstellende Azidität des schlußmittels" für den Erfolg verantwortlich.

Recht vorteilhaft scheint nach Friedmann und lly (42) die Anwendung von Benzylalkohol bei enwart von wenig Salzsäure zu sein. In Anbeht der großen Neigung der Alkohole zur Reaktion dem Lignin wird man freilich die nahezu theoreen Ligninausbeuten mit einiger Vorsicht aufmen, zumal auch die Methoxylwerte ziemlich rig erscheinen.

Nach Vorstehendem ist es nun besonders wichtig, neuerdings Bailey (45) eine solche Extraktion in edingt neutralem Medium durchgeführt hat. Beim schluß mit Wasser—Butylalkohol (43 und 44) de durch Zusatz von Puffersubstanzen praktisch rend der ganzen Reaktion ein p_H-Wert von 7 auft erhalten, so daß auch entstehende organische ren laufend neutralisiert wurden. Bei 158° wurde aus Aspenholt das gesamte Lignin herausgelöst, rend bei Bankskiefer die letzten 20 Proz. erst nach atz von Alkali oder nach Entfernung des Kohleratanteils mit Schwefelsäure oder Cuproxam in ung gebracht wurden. Auf die angeschlossenen retischen Folgerungen wollen wir hier noch nicht gehen. Die Tatsache, daß auch bei diesem Verren die Hemizellulosen stark angegriffen werden, cht Rückschlüsse auf die Verhältnisse im unbehanen Holz recht unsicher und entspricht jedenfalls t den Erwartungen, die man auf einen völlig tralen Aufschluß setzen durfte. Gleichwohl hat das ebnis grundsätzliche Bedeutung. Unbefriedigend heint die notwendige hohe Reaktionstemperatur, bekanntlich auch Wasser allein unter solchen Umständen auf Zellulose abbauend wirkt[4]). Genauere Angaben über das herausgelöste Lignin fehlen leider zur Zeit noch[5]).

Auf schonendste Art hat endlich Brauns (6 und 51) aus Tannenholzmehl mit Alkohol bei Zimmertemperatur eine kleine Ligninmenge (2—3 Proz. des Gesamtlignins) gewonnen. Durch Methoxylgehalt (14,8 Proz.) und verschiedene Reaktionen wird gezeigt, daß der isolierte Anteil sich ebenso verhält wie das Gesamtlignin im Holz oder das aus diesem dargestellte Willstätterlignin und Thioglykolsäurelignin. Über die Mengenverhältnisse sagen diese Versuche natürlich nichts aus; doch kann ein so vorsichtig gewonnenes Präparat für die Konstitutionsforschung sehr wertvoll sein (siehe Fußnote 1, Seite 98).

Praktisch den gleichen Methoxylgehalt (15 Proz.) gibt Freudenberg (20) für die geringen Mengen Fichtenlignin an, die sich in Ameisensäure lösen. Auch bei 100° löst konzentrierte Ameisensäure nach Staudinger und Dreher nur ca. 50 Proz. des Lignins, so daß dieses Reagens für den vorliegenden Zweck auch ausscheidet, zumal hier die Kohlehydrate mit angegriffen werden.

Sehr viel besser wirkt Monochloressigsäure, deren Anwendung neuerdings von Schütz (24) mit Erfolg durchgeführt wurde. Auch hier wirkt Wasserzusatz sehr günstig, und die Wirkung beschränkt sich wiederum nicht auf das Lignin; vielmehr wird eine sehr hemizellulosearme Zellulose gewonnen. Das Aufschlußmittel ist deshalb in anderer Beziehung für quantitative Versuche vielleicht nicht ungeeignet, zumal unter günstigen Umständen nur wenig Zersetzungsprodukte entstehen und offenbar keine chemischen Reaktionen mit dem Lignin eintreten.

Aufschlußreagenzien, die dies in starkem Maße tun, wie die Thioglykolsäure, können im vorliegenden Zusammenhang natürlich nicht herangezogen werden. Ebenso erscheinen die üblichen Ausführungsformen des Sulfit- und Natronaufschlusses ungeeignet.

---

[4]) In einem neuen Aufsatz [Zellulosechem. **18**, 114 (1940)] sagt Kleinert wörtlich: „Wasser, dessen Dissoziation im untersuchten Temperaturbereich (180°) beträchtlich ist, verhält sich wie eine schwache Säure und wirkt zweifellos hydrolytisch." Dagegen schützt Alkoholzusatz gegen die Angriffe des Wassers.

[5]) Inzwischen sind weitere Mitteilungen Bailey's erschienen [Paper Tr. J. **111**, Tappi sect. 63, 73, 116 (1940)]. Die Darstellung des Butanollignins wird genau beschrieben. Ohne Zusatz von Alkali geht dasselbe quantitativ ins Butanol, mit Zusatz teilweise auch in die wässerige Schicht. Es wurde mehrfach aus Alkali mit Säure umgefällt. Je nach den Versuchsbedingungen wird ein hellfarbiges Pulver oder ein dunkles Harz erhalten. Das Molekulargewicht wurde in Betanaphthol zu 420 ± 14 Proz. gefunden; C 60,75—62,7 Proz., H 6,25—6,5 Proz., OCH_3 bei Laubholz 18—20 Proz., bei Nadelholz 15 Proz. Die Substanz hat Phenolcharakter. Wegen der unterschiedlichen Analysenergebnisse wurde das Material weiter auf seine Einheitlichkeit untersucht. Fraktionierung durch Lösungsmittel gelang nicht. Dagegen konnten durch Hochvakuumsublimation Anteile von abweichendem Methoxylgehalt abgetrennt werden. Dies gelang auch mit anderen Ligninpräparaten. Es ist damit aber nicht gesagt, ob die beobachteten Unterschiede ursprünglich sind oder ob sie erst bei der Darstellung entstehen.

Abschließend können wir feststellen, daß zwar die chemische Eigenart des Lignins im Vergleich zu den begleitenden Kohlehydraten durchaus gesichert erscheint, daß aber eine Abtrennung durch reine Lösungsvorgänge bis heute nicht gelungen ist. Vielmehr gibt es heute gute Gründe für die Annahme von, wenn auch lockeren, chemischen Verknüpfungen, worauf später eingegangen werden soll.

Literaturverzeichnis.

1. Harris und Mitchell, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 153ff. (1939); ref. Papierfabrikant **37**, 114 (1939).
2. Cohen und Harris, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 234ff. (1937).
3. Ritter und Barbour, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 238 (1935); ref. Chem. Zbl. **1936** II, 1091.
4. Wiertelak und Dzierzgowski, Przemysl. chem. **23**, 227 (1939); ref. Chem. Zbl. **1939** II, 3902.
5. Wiechert, Papierfabrikant **37**, 325, 339 (1939).
6. Brauns, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2120 (1939).
7. O'Dwyer, Biochemical J. **20**, 656 (1926).
8. Kürschner, Papierfabrikant **37**, 285ff. (1939).
9. Freudenberg und Ploetz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 754 (1940).
10. Ploetz, Cellulosechem. **18**, 49 (1940).
11. Ender und Uebel, Cellulosechem. **17**, 102 (1936).
12. Storch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 2367 (1935).
13. Müller und Storch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 73 (1939).
14. Kürschner, Cellulosechem. **18**, 64 (1940).
15. Wiechert, Cellulosechem. **18**, 57 (1940).
16. Rüdiger, Papierfabrikant **38**, 9 (1940).
17. Freudenberg u. a., Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1760 (1928).
18. — Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1814 (1929).
19. — Liebigs Ann. Chem. **518**, 62 (1935).
20. — Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1415 (1936).
21. — Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 1805 (1939).
22. — Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1810 (1938).
23. — Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 217 (1939).
24. Schütz, Cellulosechem. **18**, 77 (1940).
25. Kurth und Ritter, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2720 (1934).
26. Freudenberg, Angew. Chem. **49**, 323 (1936).
27. Freudenberg u. a., Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1821 (1938).
28. Wedekind und Müller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1517 (1936).
29. Freudenberg, Cellulosechem. **12**, 263 (1931).
30. — Papierfabrikant **35**, 49 (1937).
31. Hägglund, Holzchemie **1938**, 197.
32. E. Schmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2345 (1937).
33. Voss, Bauer, Pfirschke, Liebigs Ann. Chem. **534**, 95ff., 135ff. (1938).
34. Tadokoro und Kabayashi, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **42**, 324 (1939); ref. Chem. Zbl. **1940** I, 1346.
35. Ritter und v. Beckum, Paper Trade J. **104**, Tappi-Sect. 253 (1937).
36. — — Paper Trade J. **105**, Tappi-Sect. 277 (1937).
37. — — Paper Trade J. **108**, Tappi-Sect. 65 (1939).
38. Calhoun, Yorston, Maass, Canad. J. Res. **17 B**, 121 (1939).
39. Müller und Bartholomé, Papierfabrikant **37**, 103 (1939).
40. Friedrich, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **176**, 127; Chem. Zbl. **1928** II, 1077.
41. Storch, Cellulosechem. **17**, 49 (1936).
42. Friedmann und Cully, Paper Trade J. **107**, Tappi-Sect. 294 (1938).
43. Bailey, Ind. Engng. Chem. **30**, 1407 (1938); ref. Chem. Zbl. **1939** I, 4137.
44. — Amerikanisches Patent Nr. 2166540; ref. Chem. Zbl. **1939** II, 4139.
45. — Paper Trade J. **110**, Tappi-Sect. 1 (1940).
46. Erbring, Papierfabrikant **37**, 168 (1939).
47. Ritter und Kurth, Ind. Engng. Chem. **25**, 1250 (1933); ref. Chem. Zbl. **1934** I, 1735.
48. Ritter und Bird, J. Amer. chem. Soc. **59**, 802 (1937); ref. Chem. Zbl. **1937** II, 1204.
49. Aronowsky und Gortner, Ind. Engng. Chem. **28**, 1270 (1936).
50. Kleinert und Tayenthal, Angew. Chem. **44**, 788 (1931).
51. Brauns, Paper Trade J. **108**, 42 (1939).
52. Klason, Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes (1911).
53. E. Schmidt u. a., Cellulosechem. **12**, 205 (1931).
54. — Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1394 (1925).
55. Jayme, Storch u. a., Papierfabrikant **37**, 57 (1939).
56. Storch und Müller, Papierfabrikant **37**, 213 (1939).
57. Runkel und Lange, Cellulosechem. **12**, 185 (1931).
58. Wedekind, Cellulosechem. **17**, 47 (1936).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Snoddy, L. B., H. F. Henry und J. W. Beams-Charlottesville, USA., **Elektrische Ladung auf Flüssigkeitsoberflächen.** (Physic. Rev. [2] **57**, 350, 1940.)

Bei einem Hochspannungsstoß erfolgte die Entladung zwischen zwei Metallröhren in der Wand einer Seifenblase, welche dazwischen erzeugt war, obgleich der Weg hier 50 Proz. länger war. Die Dicke der Blasenwand ist dabei ohne Bedeutung. Die Grenzschicht wird auch bevorzugt bei Gasblasen in einer schlecht leitenden Flüssigkeit. Bei ölbedecktem Wasser erfolgt die Entladung in der Grenzschicht zwischen Öl und Wasser. R. E. Lg.

Jijima, Sh.-J.-Tokyo, Univ. Chem. Inst., **Die Adsorption von Äthylen an reduziertem Nickel.** (Rev. physic. Chem. Japan **14**, 68, 1940.)

Bei der Bedeutung, welche die Hydrierung des Äthylens gewonnen hat, sind die bisherigen Untersuchungen über die Adsorptionen bei tiefer Temperatur noch unvollkommen. Steacie hatte (1934) über

erichtet, Turkevich (1934) über Cu, Howard) über Chromoxyd-Gel, Hamford (1938) über Fe. Unterhalb — 63° C und oberhalb 150° C stellt das Adsorptionsgleichgewicht des Äthylens auf el in wenigen Minuten ein. Im Zwischengebiet dert das viel längere Zeit. Die aus der Adsorpisotherme geschätzte Adsorptionswärme ist 5,6 Ihre Kleinheit zwingt zu der Annahme, daß es um van der Waals'sche Kräfte handelt. Freundlich's Formel ist brauchbar. Die von liams (1920) gilt nur für tiefe Temperaturen. gmuir's Formel kommt hier nicht in Betracht. R. E. Lg.

Chambers, H. H., und A. King-London, Imp. , **Diskontinuitäten bei Adsorptionsprozessen.** (J. n. Soc. London **1940**, 156.)

Die Adsorption von H_2O, NH_3, CCl_4 und CCl_3H Holzkohle, Silikagel, Chromoxyd und (dem kriinen) Chabasit erfolgt diskontinuierlich, wie es den Angaben von Allemand und Burrage über Adsorption von Gasen an Festkörper zu erwarwar. R. E. Lg.

Ishikawa, F., und I. Kanamori-Tokyo, **nelligkeit der Adsorption der Dämpfe von leichtem schwerem Wasser durch Magnesia.** (Bull. Inst. sic. chem. Res. **19**, 1213, 1940.)

Diese Adsorptionsgeschwindigkeit wird in hohem de beherrscht durch die Diffusion der Dämpfe in Kapillaren der Magnesia. R. E. Lg.

Yarnold, G. D.-Nottingham, **Die Bewegung von cksilber in einer Kapillarröhre, II.** (Proc. physic. . **52**, 191, 1940.)

Nach den früheren Versuchen schien es möglich, der Bewegung von Quecksilber in einer Glasröhre Viskositätskoeffizienten dieser und anderer Flüsceiten zu berechnen. Damals war weiches Glas utzt worden. Als jetzt härteres Glas (Pyrex) oder arzglas benutzt wurde, ergaben sich Werte für die kosität, die 6 oder 7 Proz. höher lagen. Die Vertung, daß die durch die Bewegung herbeigeführte ktrisierung des Quecksilbers von Einfluß sei, betigte sich nicht. Da die Angelegenheit noch nicht geklärt ist, kann das Verfahren nicht zur Viskosisbestimmung dienen. R. E. Lg.

Frondel, Cl.-Cambridge, Mass., **Wirkung von bstoffen auf die Kristalltracht und die optischen genschaften von NaF, LiF, NaCl, KCl, KBr und KJ.** mer. Mineralogist **25**, 91, 1940.)

An 112 Farbstoffen wird die bekannte Neigung Alkalihalogenide zum Skelettwachstum beim Anen der Farbstoffe bestätigt. Meist erfolgt Adsorpn der Farbstoffe an (100). Adsorbiert (111), so geht Würfelform in die oktaedrische über. Eine Behung zwischen dem zuweilen auftretenden anomaPleochroismus und der Trachtänderung oder dem emischen Aufbau des Farbstoffs besteht nicht. R. E. Lg.

Kleber, W.-Bonn, **Metallkorrosion und Einkrilätzung.** (Z. angew. Mineral. **3**, 53, 1940.)

Letztere kann über erstere Aufschluß geben, wenn ch die aktiven Zentren, an denen die von E. Pietsch 31) und M. Centnerszwer (1937) angenommenen dsorptionen stattfinden, beim Einkristall viel weni zahlreich sind als beim polykristallinen Metall, bei m alle Korngrenzen in dieser Weise tätig sind. Die ssivität der Metalle (und die Vergiftung metallischer talysatoren) ist dadurch zu deuten, daß Ionen oder Moleküle bestimmter Stoffe leichter an den aktiven Zentren adsorbiert werden als die Moleküle des Lösungsmittels oder die H-Ionen. Wie in Kleber's Arbeit über die Ätzwirkung optisch-aktiver Säuren wird auch hier die Adsorptionstheorie ergänzt durch die Annahme einer orientierten Anlagerung der adsorbierten Moleküle oder Komplexe an die Kristalloberfläche.

Sowohl bei der Metallkorrosion wie bei der Ätzung heteropolarer Kristalle kommt es zuweilen zur Abschirmung durch Ausbildung dichter Oberflächenschichten: Oxydhaut bei Al, Ätzung des Fluorits mit H_2SO_4. Das fehlt bei Cu genau so wie beim Ätzen von Fluorit mit HCl. Wie Al-Blech von siedender Karbolsäure zuerst an Kratzern angegriffen wird, so ist es auch beim Ätzen von Fluorit. Die Schleif- und Spaltrisse stören hier so, daß es häufig schwierig ist, für bestimmte Ätzversuche geeignetes Fluoritmaterial zu bekommen. R. E. Lg.

Correns, C. W.-Göttingen, **Über die Messung der sogenannten Kristallisationskraft.** (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **23**, CV, 1939.)

Streng zu unterscheiden sind Volumwirkungen und lineare Wirkungen. Beispiele für erstere sind die Sprengwirkungen des gefrierenden Wassers und das Auskristallisieren von Salzen aus übersättigten Lösungen, wenn das Volumen von Kristall und gesättigter Lösung größer ist als das der übersättigten Lösung. Beim Alaun ist das der Fall.

Linearen Wachstumdruck hatte Correns 1925 beschrieben: Ein Alaunkristall wächst aus übersättigter Lösung zwischen zwei beschwerten Glasplatten, nicht aber zwischen Glimmerplatten. Damals war das Riecke'sche Prinzip nicht in Rechnung gesetzt worden, wonach der Kristall mit um so höher übersättigter Lösung im Gleichgewicht ist, je stärker er belastet ist. Aber diese Beziehung zwischen Übersättigung und Druck genügt noch nicht allein, um das Beobachtete zu erklären. Es kommt hinzu, daß Wachstum nur dann erfolgt, wenn Flüssigkeit zwischen Kristall einerseits, Unter- oder Auflage anderseits hineingezogen wird. Das ist ein Grenzflächenspannungsphänomen, das zahlenmäßig noch wenig in Rechnung gesetzt werden kann, da so wenig über Grenzflächenspannungen bekannt ist. Das Experiment zeigt jedenfalls, daß die Grenzflächenspannungen der verschiedenen Kristallflächen des Alauns erheblich verschieden sind. Das steht mit ihrem verschiedenen Bau in Zusammenhang. R. E. Lg.

Dean, R. B., und O. Gatty-Cambridge, Engl., **Adsorptionspotentiale III.** (Trans. Faraday Soc. **36**, 173, 1940.)

Treffen ionisierte Luftteilchen auf die Grenzfläche zwischen Luft und wässeriger Lösung, so werden sie kondensiert und vor ihrer Rückkehr in die Luft entladen. R. E. Lg.

Bastien, P., **Einfluß der Grenzflächenspannung auf die Korngröße bei der Verfestigung von Metallegierungen.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **210**, 248, 1940.)

Beim Reinaluminium bilden sich wenige, dafür große Kristallite, weil seine hohe Grenzflächenspannung der Bildung von Keimen entgegenarbeitet. Zusatz geringer Mengen Mg vermindert die Grenzflächenspannung. Die Folge ist ein feineres Korn. R. E. Lg.

Kleber, W.-Bonn, Mineral.-petrogr. Inst., **Zur Deutung der mit optisch-aktiven Säuren erzeugten Ätzerscheinungen.** (Z. Kristallogr., Abt. A **102**, 455, 1940.)

Geht der Auflösung des Kristalls, wie das E. Pietsch und E. Josephy 1931 annehmen, eine Adsorption der lösenden Moleküle voraus, so müssen die Struktur der Kristalloberfläche und des adsorbierten Moleküls geschwindigkeitsbestimmend sein. Der Ätzvorgang setzt sich dann zusammen: a) Diffusion der Säureanionen und der H-Ionen (die wohl als hydratisierte Ionenkomplexe vorliegen) zur Metalloberfläche. b) Adsorption eines Teils der Komplexionen in orientierter Form auf der Gitteroberfläche. Die Anlagerung eines Anionenkomplexes, welcher der Rechtsform einer optisch aktiven Substanz entspricht, muß an die Oberfläche einer Rechtsfläche anders erfolgen als an die Oberfläche einer Linksfläche. c) Gitterionen und adsorbierte Komplexionen reagieren miteinander. In der Grenzschicht entstehen kristallisiert-flüssige Adsorptionsverbindungen. Je geringer die Bindungsenergie ist, mit welcher einzelne Ionen an die Kristalloberfläche geknüpft sind, desto leichter werden sie sich ablösen und um so schneller wird eine Adsorptionsverbindung mit den adsorbierten Komplexen zustande kommen. Baufehler der Kristalloberfläche spielen hier eine große Rolle. d) Der Einzelakt des Ätzprozesses findet seinen Abschluß in der Loslösung der Adsorptionsverbindung von der festen Oberfläche.

Auch die Ergebnisse von A. P. Honess und J. R. Jones am Kalzit usw. lassen sich durch die Annahme der Einwirkung asymmetrischer Komplexe auf asymmetrische Kristallflächen erklären. Die Annahme einer besonderen „atomaren Struktur" ist nicht notwendig. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Wright, D. A., **Die Erhitzung dünner Molybdänschichten im hochfrequenten elektrischen Feld.** (Proc. physic. Soc. **52**, 253, 1940.)

Die hierbei entwickelte Wärme wird gemessen und daraus Schlüsse gezogen auf die Agglomeration und Rekristallisation der Metallteilchen und damit auf ihre Stabilität. Auch die durch Auffall von Elektronen bedingte Strukturänderung in der Schicht kann so bestimmt werden. R. E. Lg.

Bloch, Hubert-Basel, Hyg. Institut d. Univ., **Über einen Potenzierungseffekt bei Bakteriophagen.** (Arch. f. Virusforschg. **1**, 560, 1940.)

Zur Anreicherung der Bakteriophagen wird ein Coli-Lysin S zerschäumt. Dabei zeigt sich überraschend, daß das Kondensat nach dem Zerschäumen einen um 4—5 Zehnerpotenzen höheren Titer als das Ausgangslysin hat. Dieser hohe Titer ist instabil. Er sinkt nach zwei Stunden wieder auf seinen Ausgangswert, läßt sich jedoch durch Wiederholung des Zerschäumens beliebig oft auf den hohen Titer zurückführen. Zur Erklärung wird angenommen, daß die im Ausgangslysin vorliegenden Phagenpartikel aus zahlreichen aggregierten Einzelphagen bestehen, die beim Zerschäumen in den feinsten Flüssigkeitslamellen des Schaumes auseinander gezogen werden. Verdünnt man jetzt das Kondensat, so ergibt sich der um 4—5 Zehnerpotenzen höhere Titer. Nach 2 Stunden sind die Einzelteilchen wieder zu Aggregaten bestimmter Größe zusammengetreten. Aus der Titersteigerung errechnet sich ein linearer Durchmesser der kleinsten Teilchen von etwa 1,1 mμ gegenüber 50 mμ des „Normalphagen". Bronfenbrenner und Kalmanson hatten auf Grund der Diffusionsgeschwindigkeit von Phagen durch Kollodiumfilter für kleinste Phagenelemente einen Durchmesser von 1—2 mμ errechnet.

Es gelingt nicht, mit der gleichen Versuchsanordnung den Titer von Hühnerpestviruslösung zu erhöhen. H. Knöll.

Shirai, S., **Struktur des Cr-Films auf Steinsalz.** (Proc. Phys.-Math. Soc. Japan III, **21**, 800, 1939.)

Die bei der Aufdampfung im Vakuum entstehenden Cr-Kristalle sind nur dann orientiert, wenn Temperaturen zwischen 280 und 506° C bestanden hatten. Das Schwanken der kritischen Temperatur in so weitem Bereich ist zum Teil zurückzuführen auf Gasmoleküle, die vom Steinsalz adsorbiert waren. R. E. Lg.

Mc Bain, J. W., J. R. Vinograd und A. Wilson Stanford, Cal. Chem. Inst., **Beobachtungen über Oberflächenspannung im PLAWM-Trog.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 244, 1940.)

Im Pockels-Langmuir-Adam-Wilson-Mc Bain-Trog steigt die Oberflächenspannung der Zimtsäurelösung mit der Zeit wesentlich an. Bei Natriumbutylbenzosulfonat und der Laurylsulfosäure fällt zunächst bei steigender Konzentration die Oberflächenspannung, um dann nach Überschreiten eines Tiefpunktes wieder zu steigen. R. E. Lg.

Oyama, Y., und K. Iwase-Tokio, **Beitrag zu den Untersuchungen über Absorption von Gas in der Form von Blasen.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **36**, 371, 1939.)

Die naheliegende Meinung, daß CO_2 aus einem Gemisch mit Luft beim blasenförmigen Aufsteigen durch verdünnte NaOH-Lösung um so rascher absorbiert wird, je kleiner die Blasen sind, ist falsch. Da die Blasen mit zunehmender Größe aus der sphärischen Form in eine mehr abgeflachte übergehen, brauchen größere Blasen keine geringere Oberfläche zu haben wie etwas kleinere. Außerdem erneut sich beim rascheren Aufsteigen der größeren Blasen die absorbierende Flüssigkeitsschicht rascher. [H. Freundlich versuchte O_2, der durch Pyrogallollösung absorbiert werden sollte, möglichst zu dispergieren. Vielleicht gibt es auch hier ein Optimum in der Blasengröße.] R. E. Lg.

Sameshima, J., H. Akamatu und T. Isemura-Tokyo, Imp. Univ., Chem. Inst., **Der Reibungskoeffizient von Flüssigkeiten.** (Rev. physic. Chem. Japan **14**, 55, 1940.)

Ein auf einer Glasplatte liegendes Uhrglas wird so stark seitlich gezogen, daß Gleitung eintritt. Daraus wird ein Reibungskoeffizient von 1,04 errechnet. Eine sehr dünne Wasserschicht setzt ihn auf 0,90 herab. (Einflüsse dickerer Zwischenschichten, also vollkommener Schmierung, werden hier nicht berücksichtigt, da sie ein hydrodynamisches Problem sind.) Entsprechend zeigen Methylalkohol 0,79, Äthylalkohol 0,72, n-Cetylalkohol 0,53, Essigsäure 0,69, Kaprylsäure 0,53, Ölsäure 0,29 usw. Die verhältnismäßig geringe Zahl von 0,86 bei Glyzerin zeigt die geringere Bedeutung der Viskosität.

Aus der Reihe der untersuchten Lösungen von polaren Stoffen in nichtpolaren Lösungsmitteln:

l rein = 0,76; mit 0,05 Proz. Ölsäure 0,53; mit zz. 0,35. — Es ist bekannt, daß sich in Mischungon Alkohol und Wasser ein Viskositätsmaximum ellt. Da sich hiervon in den Kurven der Reibung s zeigt, ergibt sich wieder eine Unabhängigkeit Reibung und Viskosität (innerer Reibung).

Nach dem Verfahren von Langmuir und Blodwurden Fettsäurelagen von 1, 2, 3 usw. Molekülauf der Glasplatte hergestellt. (Die Bedeckung Uhrglases gibt wegen der Verschiebbarkeit in der en Berührungsfläche zu hohe Werte.) Mit einer blekül dicken Schicht von Stearinsäure = 0,11; bleküle dick 0,12.

Bei diesem Auftragverfahren stellen sich die küle senkrecht zur Oberfläche. Beim Aufdampfen Auftrag einer Lösung in einem flüchtigen Lösungsel sind die Moleküle viel weniger regelmäßig orien-. Darauf wird es zurückzuführen sein, daß bei eren der Reibungskoeffizient weniger herabzt ist.

Kohlenwasserstoffe, welche keine polare Gruppen n, zeigen wegen Nichtorientierung höhere Reibskoeffizienten. Verunreinigung mit einer sehr gen Menge einer polaren Substanz erniedrigt den ffizienten erheblich. Das zeigt sich auch, wenn die Glasapparatur durch eine solche von Silber zt. Alkohole orientieren sich auf Silber leichter uf Glas. Bei Silber scheinen sich die Alkohole mit hmender Molekülgröße besser zu orientieren. Bei besteht nicht diese Beziehung des Reibungsffizienten zur Molekülgröße.

Ist das Sedimentationsvolumen von Glaspulver oluol = 100, so sinkt dieses auf 79, wenn man oz. Ölsäure zufügt. Die „Schmierung" der Glaschen durch die adsorbierte Ölsäure ermöglicht ihre ere Packung. [Da diese Kurve der Reibungskurve pricht, könnte man die Sedimentation an Stelle erstgenannten Apparatur verwenden. Ref.]

Aus Glaspulver und Toluol kann man eine thixoe Masse herstellen. Ihre große Sedimentations-, also geringe Packungsdichte, ist eine Grundingung der Thixotropie. Zufügung einer geringen ge Ölsäure vernichtet den thixotropen Zustand.

R. E. Lg.

Schottky, W.-Berlin, Siemens A. G., **Zur Halbertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter.** (Physik **116**, 367, 1939.)

Als vor einem Jahrzehnt Wo. Ostwald (Kolloidh. **32**, 1, 1930) in einem Vortrag bei Siemens über Beziehungen der Kolloidlehre zur Elektrotechnik die Kupferoxydul-Gleichrichter einging, betonte er ptsächlich die kolloide Dimension (höchstens mμ) der in der (70 μ dicken) Cu_2O-Schicht im ntakt mit dem metallischen Kupfer befindlichen entlichen Sperrschicht. Denn Schottky erklärte mals, daß die Wirkungsweise noch rätselhaft sei. wischen hat Schottky weitgehende Klärung dach geschaffen, daß er Dispergierungen anderer ößenverhältnisse in die Rechnung einsetzte. Indem Sauerstoff in das Kupfer vordringt, schafft er in tiefsten Lage eine dünne Schicht von fast vollmmen gitterförmig ausgebildetem Cu_2O (jedenfalls t wenig Störstellen). Auf der anderen Seite vermag $_2O$ überschüssigen O einzulagern. Sekundär enthen dadurch im Cu_2O-Gitter einzelne Punkte, die O darstellen, also Lockerstellen im Sinne von nekal. Zwischen diesen sind Elektronensprünge glich. Das kann eine Ionenwanderung vortäuschen, aber an sich nicht in Betracht kommt. Weiter abliegend vom kolloidchemisch Wichtigen sind Schottky's Anschauungen über die Ausbreitung oder Verschmälerung der durch solche innere Dispersität stärker gestörten Schicht. R. E. Lg.

Ohara, K-Nagoya, **Polarisationsmikroskopische Untersuchung an einer neuen synthetischen Faser.** (Z. wiss. Mikroskopie **57**, 129, 1940.)

Die synthetisch nur aus anorganismischen Substanzen (vermutlich Karbolsäure) erhaltenen „Nylon"-Fasern zeigen hohe Elastizität, sind gegen Wärme und Feuchtigkeit sehr resistent, ergeben röntgenographisch vollständige Faserstruktur und lassen starke Doppelbrechung erkennen, die sich bei Dehnung noch erhöht, bei Entlastung wieder verringert; dabei wird zugleich die submikroskopische Struktur verändert (vielleicht werden die vermuteten Micelle durch Dehnen axial parallel angeordnet). Dichroitische Färbungen sind mit Goldchlorid oder Kongorot möglich; wie beim Seidenfibroin kommt eine „Zentralzone" (Gerinnungsstruktur?) vor. Als mikrochemisches Reagens auf Nylon werden die Veränderungen gegen 27 Proz. H_2SO_4 empfohlen.

—r.

Lecomte du Nouy, P.-Paris, **Ein neues Verfahren zur Untersuchung der Schmieröle und ihrer Eigenschaften.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **210**, 101, 1940.)

Ausbreitung einer dünnen Ölschicht auf dest. Wasser erniedrigt die Oberflächenspannung um 6 bis 12 dyn/cm. Ein weiterer Fall um 20—30 dyn/cm tritt bei Zugabe einer Spur Ölsäure ein. Nach 2 bis 3 Stunden steigt die Oberflächenspannung bei guten Schmierölen wieder um 20 dyn/cm an, bei schlechten (Vaselinöl) nur 5 dyn/cm. Nach Zusatz von Talg an Stelle von Ölsäure verzögert sich der Wiederanstieg auf 12 Stunden. Der Wiederanstieg wird durch Absorption der hochpolaren Ölsäure durch das Öl gedeutet.

Die Beobachtung von J. J. Trillat, wonach Öl beim Filtrieren durch einige Blatt Filtrierpapier seine polaren Moleküle und damit seine Schmierfähigkeit verlieren kann, wird bestätigt. R. E. Lg.

Tabor, D.-Cambridge, Engl., **Wirkung der Temperatur auf den Schmierfilm.** (Nature, London **145**, 308, 1940.)

Zwei plangeschliffene Stahlplatten gleiten ruckweise aufeinander. Jedes Stocken bringt einen Temperaturanstieg. Dieses Ruckartige bleibt auch bei Verwendung nichtpolarer Schmiermittel, obgleich der Mittelwert der Reibung abnimmt. Oxydation dieser Schmiermittel durch Erhitzen auf 150° C bei Luftzutritt verbessert dauernd die Schmierfähigkeit.

Einige handelsübliche Schmieröle, die bei gewöhnlicher Temperatur ein kontinuierliches Gleiten bewirkten, brachten ein ruckartiges Gleiten, wenn die Stahlplatten über 40° C erwärmt wurden. Hatte die Erwärmung nicht zur Oxydation des Öls geführt, so tritt bei Abkühlung wieder kontinuierliches Gleiten ein. Reine Fettsäuren verhalten sich ähnlich.

R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Munro, L. A., und A. Pearce, **Gerinnungszeit von Kieselsäuregelen: Die Wirkung von Aldehyden und Zuckern über ein p_H-Gebiet.** (Canad. J. Res. **17**, 404, 1939.)

Hexosen hemmen im ganzen Gebiet von p_H 5,5

bis 9,5. Maltose und Sukrose fördern im sauren Gebiet. Paraldehyd fördert zwischen p_H 8 und 11, hemmt im sauren Gebiet. R. E. Lg.

Kolthoff, J. M., und A. S. O'Brien-Minneapolis, **Untersuchungen über die Alterung und Niederschlagsbildung XXX und XXXI.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 3409 und 3414, 1939.)

Die Paneth'sche Methode der radioaktiven Oberflächenbestimmung erwies sich in der einfachen Form als ungeeignet zur Bestimmung der Oberfläche von frischem und gealtertem AgBr-Niederschlag. Denn das radioaktive Bromid blieb nicht nur an der Oberfläche, sondern drang bis zu einer gewissen Tiefe in das Korn ein. Gleichzeitige Adsorption von Wollviolett verhinderte jedoch dieses Tieferdringen. R. E. Lg.

Baroni, A.-Rom, Chem. Inst., **Über die Kobaltoxyde.** (Gazz. chim. ital. **70**, 483, 1940.)

Hochdisperses CoO zeigt nach Behandlung mit O_2 unter 100 Atm. Druck bei 280° C deshalb kein anderes Röntgendiagramm wie das ursprüngliche CoO, weil es nur oberflächlich mit einer monomolekularen O_2-Schicht bedeckt ist. Durch Elektronenbeugung ist letztere aber erkennbar zu machen. R. E. Lg.

Ono, S.-Kyoto, Inst. f. chem. Res., **Bemerkung über die Veränderung einer Stärkepaste durch Bestrahlung mit Ultraschall.** (Rev. physic. Chem. Japan **14**, 101, 1940.)

Um photographische Aufnahmen machen zu können, hatte Ono in einer früheren Untersuchung die Stärke mit Jod-Jodkalium angefärbt. Das erweist sich als nicht statthaft, da der Aggregationsgrad der Stärke dadurch beeinflußt wird. Man darf die beobachteten, besonders großen Teilchen nicht als überquollen bezeichnen. R. E. Lg.

Veil, S.-Paris, **Rhythmische Fällung von Bleijodat in Gelatine.** (Bull. Soc. chim. France Mém. [5] **5**, 1393, 1939.)

Beim Eindiffundieren von Pb-Salzen in KJO_3-haltige Gelatinegallerte tritt Bänderung des $Pb(JO_3)_2$ nur dann ein, wenn es in amorpher Form gebildet wird, nicht in kristallisierter Form. [Gewöhnlich wird angenommen, daß Gitterbildung zur Keimwirkung notwendig sei. Wahrscheinlich ist unter „amorph" hier kryptokristallin gemeint. Ref.] R. E. Lg.

Arrhenius, S.-Upsala, **Dielektrische Untersuchung von Kohlenoxydhämoglobin.** (Physik. Z. **39**, 559, 1938.)

Eine dielektrische Untersuchung von mit Fremdstoffen versetzten Kohlenoxyd-Hämoglobin-Lösungen. (Physik. Z. **40**, 529, 1939.)

Die Dipolstruktur des Hämoglobins und des Wassers lassen im Sinne der Debye'schen Theorie eine zweifache S-Kurve der DK in Abhängigkeit von der Wellenlänge erwarten, da das Dipolmoment des Hämoglobins sehr viel größer ist als das des Wassers (Sprungwellenlänge des Hämoglobins: 350 m, des Wassers: 1,8 cm), so daß die Dispersionsgebiete sich nicht überlagern, sondern getrennt in Erscheinung treten müssen, vorausgesetzt, daß ein rein additives Verhalten beider Komponenten (Lösungsmittel und Gelöstes) gegeben ist. Nach einer knappen, klaren Übersicht über die theoretischen Voraussetzungen (Debye, Clausius-Mosotti) beschreibt Verf. seine Meßapparatur, eine Hochfrequenzbrücke zur DK-Bestimmung wässeriger Lösungen von $5 \cdot 10^{-5}$ Ohm^{-1} cm^{-1} maximaler Leitfähigkeit für den Wellenbereich von 92—1870 m. Das Meßergebnis verneint weit außerhalb der Fehlergrenze die obige Prämisse: die Polaritäten von Wasser und Eiweiß addieren sich nicht; die Wasserhülle an den Proteinmolekülen spielt eine große Rolle für die Bestimmung des Dipolmomentes, letzteres wird durch das Wasser auf weniger als die Hälfte heruntergedrückt.

Die zweite Arbeit berichtet in konsequenter Weiterführung dieses Ergebnisses über Messungen an „künstlich verunreinigten" Hämoglobinlösungen. Untersucht wurde das dielektrische Verhalten von mit Glukose, Glyzerin, Harnstoff oder Glykokoll verunreinigten Lösungen. Bemerkenswert ist hier vor allem das Ergebnis an den mit Glyzerin versetzten Lösungen: es folgt aus den Messungen für den Wert $4\,ab^2$ (Formfaktor in der Reibungsformel; Stokes) des Hämoglobins für Wasserlösungen und Glyzerinlösungen der gleiche Wert. Zur Erklärung dieses Befundes macht Verf. die Annahme, daß in der Umgebung des Hämoglobinmoleküls eine andere Viskosität herrscht als im Lösungsmittel Glyzerin, indem bei dem großen Anteil im Proteinmolekül eingebauten Wassers und bei der aus meßtechnischen Gründen relativ kurzen Zeit zwischen Ansetzen und Messen der Diffusionsaustausch dieses eingebauten Wassers gegen das Glyzerin noch nicht vollzogen ist. H. Schfr.

Matuo, G.-Kyoto, **Die Veränderung von Kolloiden durch Röntgenstrahlung und der Zusammenhang zwischen Stabilität der Kolloide und Strahlenempfindlichkeit. IV.** (Japan. J. Obstetr. **22**, 94, 1939.)

Da in Ovalbuminlösung nach Erhitzung über 68° C bei Röntgenbestrahlung keine weitere Trübung mehr eintritt, wird angenommen, daß die Wirkung der Röntgenstrahlen auf das nicht erhitzt gewesene Albumin der Wärmewirkung sehr ähnlich sei. R. E. Lg.

Moyer, L. S.-Minneapolis, **Die Benutzung der Elektrophorese zur Deutung biologischer Fragen.** (Trans. Faraday Soc. **36**, 248, 1940.)

Die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit ändert sich mit dem Alter einer Kultur von Escherichia coli. Zur Anfangszeit, in der mehr Größenzunahme der Bakterien und weniger Teilung stattfindet, ist sie kleiner.

Es scheint möglich, die Teilchen im Milchsaft verschiedener Pflanzen elektrophoretisch voneinander zu unterscheiden.

Quarz- und Kollodiumteilchen in verdünntem Serum wandern bei Gegenwart von Azetatpuffer gleich. Die verschiedene Wanderung in Phosphatpuffer wird dadurch zu deuten versucht, daß dann Quarz ein Albumin, Kollodium ein Globulin adsorbiert. R. E. Lg.

Winkel, A., und H. Witzmann, **Die Messung der Wärmebewegung an Aerosolen und ihre Verwendung zur Teilchengrößenbestimmung.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 181, 1940.)

Aus photographischen Aufnahmen lassen sich Schlüsse ziehen über die Teilchengrößenbestimmung durch Wärmebewegung und durch Sedimentation, wobei die gleichen Teilchen erfaßt werden. Bei Teilchen unter 0,5 μ gibt die Sedimentation wegen der unvermeidbaren Wärmekonvektion zu hohe Werte. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

lotnikow, M.-Berlin, **Bildkontrastverhältnisse Photographieren durch trübe Medien.** (Photogr. 75, 138, 1939.)

Versuchsanordnung: Ein Schwarz-weiß-Test- auf beleuchteter Opalglasscheibe wird durch mit trüben Medien (Tabakrauch, Ammonium- d-Nebel, verdünnte Milch, Seifenlösung, kolloider efel) gefüllten Kasten hindurch mit normaler era und entsprechenden Filtern (Schott UG 1, , OG 2, RG 9 u. a.) photographiert. Die ver- tten, eng begrenzten Spektralbereiche wurden dem mit einem Gitterspektrographen ausge- en; untersucht wurde der Bereich von 380 mμ bis 900 mμ (UR; Agfa Infrarot 850 hart). Der ungsgrad (Konzentration) wurde jeweils variiert. onisse: Der Bildkontrast erweist sich bei Medien leiner Teilchengröße bei UR als wesentlich größer ei UV, während bei Ammoniumchloridnebel und krauch nur ein kleiner Unterschied zu konsta- n ist. Eine Besonderheit zeigt die Streuung in nnter Milch, bei der sich außer der normalen turenverwischung eine Art Aureole um die hellen tellen zeigt.

Die qualitativen Angaben ergänzt Verf. durch ein ahren der zahlenmäßigen Festlegung des Bild- rastes unter Anwendung eines Stufenkeils an d der Gradationskurve des Negativmaterials.

H. Schfr.

Plato, W.-Frankfurt a. M., **Bestimmung kri- optischer Daten kristallisierter geschliffener Edel- ee.** (Z. wiss. Mikroskopie 57, 137, 1940.)

Neben Härte, Dichte, Lichtbrechung usw. sind kristalloptische Daten zur Bestimmung geschlif- Schmucksteine verwendbar. Beschrieben wird auf anisotrope Steine beschränktes Ver- en, bei dem eine halbkugelige Drehvorrichtung mmen mit einem einfachen Polarisationsmikro- gebraucht wird. —r.

Marshall, C. E., **Verwendung zeolithischer Mem- -Elektroden.** (Z. physik. Chem. 43, 1155, 1939.)

Die weitverbreitete Verwendung der Glaselektrode Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration e die Prüfung der Möglichkeiten zur Bestimmung erer Kationen nahe. Es ist bekannt, daß die Glas- trode außer auf Wasserstoff- auch auf eine Reihe erer Ionen anspricht. Diese Tatsache ist jedoch en meßtechnisch ausgewertet worden. Tendeloo an kalziumhaltigen unlöslichen Mineralmembra- Kalziumfunktion nachgewiesen. Michaelis und e Schüler fanden Konzentrationseffekte einwertiger en an Kollodiummembranen. Für mehrwertige en wurde kein Effekt festgestellt.

Nach der Theorie von Teorell, Meyer und Sie- s sind für die Membranpotentialbildung folgende toren maßgebend: die Durchlässigkeit der Mem- n für Anionen, Kationen und Moleküle des Lö- gsmittels; die Membranladung bzw. die Ausbildung Donnan-Potentialen; Flüssigkeitspotentiale. nach gibt es drei theoretisch mögliche Membran- en:

1. ungeladene Membran, Ausbildung normaler Flüssigkeitspotentiale unter Verhinderung der Vermischung.
2. selektiv anionen- oder kationenpermeable Membran, Wirkung als Ionensieb.
3. elektrisch geladene Membran, Beschränkung der Ionenbeweglichkeit.

In der Praxis treten wohl stets Überlagerungen z. B. von Typ 2 mit 3 auf. Man hat mit einer Verschiebung der relativen Beweglichkeiten von Anionen und Kationen in der Membran gegenüber den entsprechenden Werten in der Lösung zu rechnen. Es ist zusätzlich auch eine möglicherweise rein mechanische Wanderungsbehinderung zu berücksichtigen, wie sie im Extremfall bei der Glaselektrode vorliegt, die nach Ansicht des Verf. als für alle Anionen — das Hydroxylion vielleicht ausgenommen — undurchlässig und für alle Kationen bis auf das Wasserstoffion beschränkt durchlässig aufzufassen ist. Die Porosität der Membran, die die Selektivität ihrer Durchlässigkeit ungünstig beeinflußt, die Membranquellung durch Wasseraufnahme sowie die Dissoziation des Wassers komplizieren den Mechanismus der Membranpotentialbildung weiterhin. So ist beispielsweise bei der Glaselektrode stets mit einer gewissen, wenn auch vernachlässigbar geringen Anionenbeweglichkeit zu rechnen, die im alkalischen Gebiet jedoch steigenden Einfluß gewinnt.

Zur experimentellen Prüfung dieser theoretischen Erwägungen erwiesen sich Zeolithe, insbesondere Apophyllit $KF \cdot Ca_4Si_8O_{20} \cdot 8\,H_2O$ als gut geeignet. Aus diesem Mineral wurden durch Schleifen 0,1 bis 0,3 mm dicke, rißfreie Membranen hergestellt und auf Glasrohre gekittet. Nach einer 3—10tägigen Quellung der Membran in verdünnter Salzlösung wurde sie zwischen Chloridlösungen auf ihre Elektrodeneigenschaften untersucht. Als innere Hilfselektrode diente eine Chlorsilber-, als äußere eine gesättigte Kalomelelektrode. Als Meßgerät wurde ein Potentiometer von Leeds und Northrup mit Röhrenverstärker verwendet, das bis zu einem Elektrodenwiderstand von 1000 Megohm mit einer Genauigkeit von 0,1 Millivolt zu messen gestattet. Reproduzierbare Membranpotentiale konnten nur an Elektroden mit weniger als 1000 Megohm Innenwiderstand festgestellt werden. Das Asymmetriepotential sank erst nach gründlicher Quellung in wässeriger Lösung auf konstante niedrige Werte.

Die Messungen der Membranpotentiale an 0,1 n bis 0,0001 n KCl-Lösungen lieferten nur dann annähernd die zu erwartenden Werte, wenn die Kanten der Apophyllitmembran verkittet waren, so daß ein Eindringen von Flüssigkeit zwischen die Spaltflächen des glimmerartig gebauten Minerals unmöglich war. Aus den Meßwerten wird auf eine starke Siebwirkung der Membran geschlossen.

Versuche mit dem Chlorid, dem Formiat und dem Azetat des Kalziums ergaben gerade die umgekehrte Reihenfolge der Membranpotentiale, als nach der Beweglichkeit der Anionen in Wasser zu erwarten war. Der Befund kann möglicherweise mit der relativen Leichtigkeit erklärt werden, mit der die Reaktion

$$\text{Anion} + \text{Wasser} = OH^- + \text{Säure}$$

vor sich geht. Es wird angenommen, daß das Hydroxylion das einzige in der Membran bewegliche Ion darstellt. Auch die an Kalziumhydroxydlösungen beobachteten geringen Potentialdifferenzen weisen auf eine durch das Hydroxylion vermittelte Anionenleitfähigkeit hin.

Schließlich wurden die Apophyllitmembranen zur Bestimmung der Aktivität von Kationen iondisperser und kolloider Lösungen benutzt. Es wurden

p_H-Messungen ausgeführt und mit den mit der Glaselektrode erhaltenen Werten verglichen. Die Glaselektrode lieferte durchweg etwas höhere p_H-Werte, was mit dem chemischen Angriff saurer Lösungen auf das Mineral erklärt wird. L. Kratz.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

v. Stackelberg, M., und E. Rottenbach-Bonn, **Dichte und Struktur des Zirkons III, IV.** (Z. Kristallogr. **102**, 173 und 207, 1940.)

Die Lamellenzirkone sind keine Zwillingsgebilde. Die Schichten sind verschieden stark isotropisiert, wahrscheinlich durch Einbau von radioaktiven Stoffen in die Wachstumsflächen, der zeitlich wechselte.

Ein Versuch mit α-Strahlen zeigt, daß durch sie tatsächlich eine Isotropisierung des Zirkons erfolgt. Nach mehrmonatlicher Bestrahlung erfolgte infolge der inneren Ausdehnung eine Zersprengung des behandelten Blättchens. R. E. Lg.

Scheffer, F., und G. Halfter-Jena, Landwirtschaftl. chem. Inst., **Untersuchungen über die Humusformen einiger Tropenböden (Angola).** (Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **18**, 257, 1940.)

Entgegen einer vielfach geäußerten Ansicht bedarf auch der Tropenboden des Humus, wie es namentlich P. Vageler (1938) betont hat. Humus schützt namentlich die leichter löslichen Phosphate gegen die Inaktivierung durch Sesquioxyde. Einige Kulturpflanzen, wie Kaffee und China, besitzen Pilzwurzeln, die nur in Gegenwart von Humus zur Entwicklung kommen.

Der Humus der tropischen Kulturböden ist in NaOH kaum löslich, wohl aber der Waldhumus. R. E. Lg.

Scharrer, K., und B. Keller-Gießen, Agrikulturchem. Inst., **Über Verteilung, Mineralisation und Adsorption organischer Phosphorsäureverbindungen im Boden.** (Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **19**, 109, 1940.)

Ähnlich wie bei der chromatographischen Analyse werden die Lösungen durch Bodenproben sickern gelassen, die sich in zerlegbaren Rohrteilen befinden. Bei Superphosphat zeigt sich die den Bodenkundlern bekannte starke Zurückhaltung in den obersten Bodenproben, namentlich wenn diese stark kalkhaltig sind. Organische Verbindungen, in denen die Phosphorsäure maskiert ist, zeigen viel größere Tiefenwirkung. Glukonphosphat gelangt 35 cm tiefer als Superphosphat. Bei schweren Böden ist das Vordringen mehr gehemmt als bei leichten. Bei Hohenbokaer Sand dringen Superphosphat, Glyzerin- und Glukonphosphat gleich weit vor. Rhenaniaphosphat wird aber auch von diesem Sand ganz oben festgehalten. Gehalt des Bodens an kolloiden Teilchen steigert die hemmend wirkende Mineralisation. R. E. Lg.

Ford, T. F., A. G. Loomis und J. F. Fidiam-Emeryville, Calif., **Das kolloide Verhalten von Tonen in Beziehung zu ihrer Kristallstruktur.** (J. physic. Chem. **44**, 1, 1904.)

Die Verhinderung des Zusammenballens der Tonteilchen nach Zusatz von Natriumtannat wird gedeutet durch eine Adsorption des Tannats an bestimmte Stellen der Kristallitoberfläche. R. E. Lg.

Wall, E.-Friedrichshafen, **Was man vom Gewitter weiß.** (Z. angew. Meteorol. **56**, 344, 1940.)

Schichtenweises Wachstum der Hagelkörner ist auf Grund der Annahmen von Findeisen dadurch zu erklären, daß die aus großer Höhe niederfallenden Eiskriställchen einmal Wolkenschichten durchsetzen, in denen stark unterkühlter Wasserdampf vorhanden ist, und dann solche, die bereits aus Eiskriställchen bestehen. Im ersteren wächst (wie beim vereisenden Flugzeug) rasch eine Eisrinde an. In letzteren lagern sich einzelne Graupelkörner an. Die Annahme von F. Rossmann, wonach die Schichtung durch ein mehrmaliges Auf- und Abbewegen der Graupelkörner um die Nullgradfläche herum entsteht, ist nicht notwendig.

Die Ausbildung des Blitzes wird mit der eines Sprungs in einer Glasplatte verglichen. Nur der erste Einriß erfordert einen großen Kraftaufwand. Die Annahme von Rossmann wird abgelehnt, nach welcher der Blitz auf seiner Bahn möglichst viele Nebel- oder Regentröpfchen benutzt, weil diese etwas leitend seien. Dem widersprechen schon die Beobachtungen von Elster und Geitel, daß zum Einsatz einer Entladung durch Nebel eine höhere Spannung notwendig ist.

Auch die Donnertheorie von Rossmann durch Knallgasbildung aus den Wassertröpfchen in der Blitzbahn wird abgelehnt. Denn die Vorentladung erwärmt die Tröpfchen so, daß sie verdampfen. R. E. Lg.

De Boer, J. H., und J. D. Fast-Eindhoven, **Elektrolyse von festen Lösungen von Sauerstoff in metallischem Zirkon.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 161, 1940.)

O_2 lagert sich in fester Lösung in das Metallgitter des Zirkons ein und kann durch Einlage eines elektrischen Feldes zur Anode getrieben werden. Bei Polwechsel kommt er wieder in Bewegung. Von den nichtmetallischen Elementen zeigte O_2 bei der Wanderung im festen Metall bisher allein negative Ladung. C im Eisen und H im Pl zeigen positive Ladung. R. E. Lg.

Correns, C. W.-Göttingen, **Die Korngrößenverteilung in Blauschlick und rotem Ton in den feinsten Fraktionen.** (Chem. d. Erde **12**, 536, 1940.)

Correns hatte im Meteorwerk gezeigt, daß die roten Tone des äquatorialen atlantischen Ozeans nicht durch submarine Zersetzung entstanden, sondern aus Material aufgebaut sind, das durch die Strömungen und auf dem Luftweg zugeführt wurde. Bei diesen küstenfernsten Sedimenten hätte man ein feineres Korn erwarten können als bei den küstennahen Blauschlicken. Das Meteorwerk gab aber vielfach gleiche Korngrößenverteilung an. Der Verdacht trat auf, daß die Unterschiede in der Fraktion unter 1 μ liegen können, die bisher nicht aufgeteilt worden war. Aber die Nachuntersuchung ergab das Umgekehrte: Unterhalb 1 μ waren die Blauschlicke feinkörniger. Und dieses war nicht durch die Mineralzusammensetzung begründet. Correns spricht die Vermutung aus, daß es sich bei den roten Tonen um die Einwirkung eines langsamen Koagulationsprozesses handelt, welche die feinsten Teilchen schließlich sedimentieren läßt. R. E. Lg.

Correns, C. W.-Göttingen, **Über die Löslichkeit von Kieselsäure in schwach sauren und alkalischen Lösungen.** (Chem. d. Erde **13**, 92, 1940.)

Kieselsäurehydrat von Kahlbaum wurde 9 Monate lang mit Wasser behandelt, das durch H_2SO_4 auf

es p_H (bis 0) und durch Ammoniak auf höheres is 12) gebracht worden war. Filtriert wurde Ultrafeinfilter „fein" der Membranfiltergesell- Göttingen. Das Durchgetretene konnte nur ht gelöster SiO_2 bestehen oder aus kleinsten Sol- en. Die Sättigungswerte zeigen bei p_H 3 ein num. Bei p_H 11 sind es 400 mg im Liter. Zwi- p_H 5 und 8 sind sie analytisch gering, geologisch beträchtlich. Sie übertreffen die im Tiefenwasser eeres (2 mg) und in Flußwässern (2,8—9,8 mg) denen Konzentrationen. „Es besteht deshalb eine Veranlassung anzunehmen, daß die Kiesel- in Flüssen und Meeren im Solzustand vorhan- ei."

Zur Untersuchung war das gewichtsanalytische hren notwendig. Denn das kolorimetrische Ver- n von Dienert mit Ammoniummolybdat gibt n der Notwendigkeit der nachträglichen Einstel- auf p_H 2 falsche Werte.

Unter natürlichen Verhältnissen kann die SiO_2 ausscheiden durch Eindunsten, p_H-Verschiebung Reaktion z. B. mit Al-Ionen. Wie im letzteren so ist auch bei der Entfernung des SiO_2 durch meen usw. die Erreichung der Sättigung nicht endig. R. E. Lg.

Schmauss, A.-München, Meteorolog. Institut, **cherichs Beobachtungen an Nebel im elektrischen selfeld.** (Meteorolog. Z. **1940**, Heft 2.)

Ausführlicher Bericht über das Flimmern von reinigten Wassernebeln unter dem Einfluß eines rrischen Wechselfeldes, worüber Kolloid-Z. **83**, 1938) berichtet wurde. Nach Frankland ller-Pouillet, Lehrb. d. Physik **3**, 881, 1907) en sich Wassertröpfchen mit Tröpfchen einer t nicht mischbaren Flüssigkeit zu Doppel- fen zusammenlagern. Diese pendeln unter dem uß des elektrischen Wechselfeldes und geben den chen Effekt. Schmauss fügt hinzu: „Unter starken Eindruck der thermodynamischen Vor- e bei der Wolken- und Niederschlagsbildung, die h T. Bergeron und W. Findeisen so weit- nd geklärt worden sind, sind die mehr kolloid- sikalischen Vorgänge etwas in den Hintergrund eten." Die Arbeit Escherich's ermahnt uns, trische Kräfte darüber nicht zu vergessen. R. E. Lg.

Schmauss, A.-München, Meteor. Inst., **Explo- swellen und Wolkenoberflächen.** (Meteorolog. Z. **)**, Heft 2.)

Nach Abschuß von Steilfeuergeschützen bildeten auf darüber befindlichen Wolken helle und dunkle ge, die sich nach Art von Wasserwellen nach Stein- fen ausbreiteten. Die erstaunliche Tatsache, daß Wassertröpfchen so rasch auflösen und wieder- en sollten, wurde durch die Apparatur von Mache (Meteorolog. Z. **50**, 393, 1933) bestätigt. R. E. Lg.

Rudolph, H.-Bad Homburg v. d. H., **Bemer- g zur Herkunft der Gewitterelektrizität.** (Meteoro- Z. **1940**, Heft 2.)

Als eigentliche Ursache aller atmosphärisch-elek- chen Erscheinungen einschließlich des Polarlichts die primäre Höhenstrahlung anzusprechen. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Herzberg, K.-Greifswald, Hyg. Inst. d. Ernst-Moritz-Arndt-Universität, **Untersuchungen an Influenza-Virus-Stämmen.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **143**, 93, 1938.)

Es wurden zwei Influenza-Virus-Stämme vom Mensch und vom Schwein in 12 bzw. 13 Passagen von Maus zu Maus weitergeführt. Virus aus Berkefeld-Lungen-Filtraten gestorbener Mäuse ließ sich auf der Eihaut des Hühnchens ein halbes Jahr fortzüchten und ergab wieder die charakteristischen Veränderungen im Mäuseversuch. In Glyzerin-Tyrode-Lösung hält sich das Eihautvirus bei 3° C mindestens 50 Tage virulent. An den beiden Stämmen wurde das Verhältnis gegenüber Berkefeld-V-, -N- und Seitz-Filtern geprüft. Durch Seitz-EK-Schichten ließen sich die beiden Stämme nicht filtrieren. Eine gewisse Adsorption tritt auch in den Berkefeld-Filtern ein. Knöll.

Herzberg, K., und W. Gross-Greifswald, Hyg. Inst. d. Ernst-Moritz-Arndt-Univ., **Untersuchungen über Influenza. II. Mitteilung: Isolierung eines filtrierbaren Pneumonieerregers durch den Mäuseversuch.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **146**, 129, 1940.)

Es wird versucht, menschliches Influenzavirus direkt auf der Maus zum Angehen zu bringen. In zwei Fällen ließ sich bei Mäusen eine übertragbare Pneumonie erzeugen. Der Erreger ist durch Berkefeld-Filter V schwer filtrierbar. Das Virus ist in Glyzerin-Tyrode-Lösung sehr hinfällig. Gekreuzte Immunitätsversuche an der Maus ergaben, daß es sich nicht um Influenza-Virus-Stämme handelt. Der Einwand, daß es sich bei den beiden Stämmen um Vira handelt, die in der Maus vorhanden waren, läßt sich im Augenblick nicht widerlegen. Mit den bisher beschriebenen Mäusevirusarten haben die Stämme jedoch nichts gemeinsam. Knöll.

Herzberg, K.-Greifswald, Hygiene-Inst., **Untersuchungen über Influenza. III. Mitteilung: Darstellung des filtrierbaren Pneumonie-Erregers.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **146**, 177, 1940.)

Der Pneumonie-Erreger aus Mäuselungen läßt sich gut mit der Viktoriablaufärbung darstellen. Es interessiert vor allem eine gewisse Ähnlichkeit einerseits mit Rikettsien, andererseits mit den Erregern der Lungenseuche der Rinder (Peripneumonie). Es handelt sich vielleicht um einen Erreger, der zwischen Bakterien und eigentlichen Virusarten steht. Auf den Alveolarepithelien wurden Anhäufungen vorwiegend kugeliger Formen gefunden, wahrscheinlich liegen hier Vermehrungszentren vor. Knöll.

Hohn, J.-Essen, Robert-Koch-Haus, Bakteriol.-serol. Labor. d. Städt. Krankenanstalten, **Trypsin-Pepton aus Stierhoden ein voller Ersatz für die Hottinger-Stammbrühe aus Stierhoden in der Diagnostik der Typhus-Paratyphus-Enteritis-Gruppe.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **146**, 215, 1940.)

Zumeist wird in der Bakteriologie Pepton, das durch Pepsinverdauung gewonnen wird, angewendet. Trypsin-Pepton lag bisher nur in der Hottinger-Brühe vor. Nach Angaben von Hohn wird nun ein Trypsin-Pepton aus Stierhoden hergestellt. Dieses Pepton zeichnet sich durch einen hohen Gehalt an freiem Tryptophan aus. Bei der bakteriologischen Prüfung zeigte sich, daß ein ganz bestimmter Peptongehalt notwendig ist, um die charakteristischen Merkmale der Stämme der Typhus-Paratyphus-Enteritis-Gruppe auf der Drigalski-Platte zu erzeugen. Knöll.

Kaiser, M.-Wien, Staatl. Impfstoffgewinnungsanstalt, **Die Trockenkonservierung von Virusarten.** (Arch. ges. Virusforschg. **1**, 85, 1939.)

Das virushaltige Gewebe wird nach grober Zerkleinerung mit Aufschwemmungsflüssigkeit in der Kugelmühle gemahlen. Die Gewebsbestandteile werden durch Zentrifugieren entfernt.

Als Aufschwemmungsmittel werden Saccharide bzw. besonders präparierte Gelatine verwendet. Will man das Virusmaterial bakteriell steril aufbewahren, so ist Zusatz von Zephirol empfehlenswert. Das in Phiolen getrocknete und eingeschmolzene Virus hält sich bei 0° seit 2 Jahren bisher unverändert. Der Zusatz von Zucker bzw. Gelatine ermöglicht dann bei Gebrauch ein glattes In-Lösung-Gehen des Trockengutes. Knöll.

Jahn, H.-Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten, **Experimentelle Untersuchungen über das Virus der Ektromelia infectiosa.** (Arch. ges. Virusforschg. **1**, 91, 1939.)

Es konnten von Ektromelievirus dadurch große Mengen Elementarkörperchen geerntet werden, daß die rasierte Haut weißer Mäuse mit Virus infiziert und am Höhepunkt der Infektion nach Aufgeben von Pufferlösung (p_H 7,2) die Haut mit einem scharfen Löffel abgekratzt wurde. Das so gewonnene Material erhielt nach Waschen und Ausschleudern die Elementarkörperchen in großer Reinheit. Mit der Elementarkörperchensuspension wurden Agglutinationsversuche vorgenommen. Keines der hergestellten Mäuse-Immunsera agglutinierte die El. K., dagegen agglutinierten 2 von 3 Meerschweinchen-Immunseren in Verdünnung 1:10 bzw. 1:100. Das Ektromeliavirus wurde bei weißen Mäusen in 20 Gehirnpassagen fortgeführt. Eine Änderung des Virus im Sinne der Gewinnung eines Neurotropismus zeigte sich jedenfalls nicht. Knöll.

Burckhardt, K.-Basel, Hyg. Inst., **Die Durchlässigkeit der Blut-Liquor-Schranke und der Placenta für Bakteriophagen.** (Arch. ges. Virusforschg. **1**, 140, 1939.)

Intravenös injizierte Koliphagen treten bei Kaninchen in kurzer Zeit in den Liquor über und verschwinden rasch wieder. Das Verschwinden läßt sich nicht auf eine Abtötung bzw. Inaktivierung zurückführen, wie in-vitro-Versuche zeigten. Der Phagenschwund im Liquor erfolgt nur im lebenden Tier. Nach Injektion größerer Phagenmengen verschwinden diese aus dem Liquor erst nach längerer Zeit. Bei trächtigen Kaninchen und Meerschweinchen gelingt es in manchen Fällen nach intravenöser Injektion im Fruchtwasser oder im Herzblut der Feten nach 30—60 Minuten nach der Injektion Phagen nachzuweisen. Knöll.

Ruska, H., B. v. Borries und E. Ruska-Berlin, 1. Med. Univ.-Klinik d. Charité u. Lab. f. Elektronenoptik d. Siemens & Halske A. G., Berlin-Siemensstadt, **Die Bedeutung der Übermikroskopie für die Virusforschung.** (Arch. ges. Virusforschg. **1**, 155,1939.)

Zusammenfassende Darstellung speziell für die Aufgaben der Virusforschung. Knöll.

Schmidt, S.-Kopenhagen, Maul- u. Klauenseuchelabor. d. Staatl. Seruminstituts, **Die Bedeutung der Adsorption für die aktive Immunisierung gegen Viruskrankheiten.** (Arch. ges. Virusforschg. **1**, 215, 1939.)

In Form eines kurzen Sammelreferates wird die Bedeutung der Adsorption von Virus an verschiedenen unspezifischen Agenzien besprochen. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen muß das Aluminiumhydroxyd als besonders geeignet betrachtet werden. Bisher sind auf dieser Grundlage nur bei der Maul- und Klauenseuche Immunisierungsversuche vorgenommen worden. Die Anwendung des gleichen Prinzips für andere Viruskrankheiten wird empfohlen. Knöll.

Kaiser, M.-Wien, Staatl. Impfstoffgewinnungsanstalt, **Über den Einfluß von Joddämpfen auf einige Virusarten.** (Arch. ges. Virusforschg. **1**, 237, 1939.)

Es gelingt, Virusaufschwemmungen (Vaccinavirus, Myxomvirus und Virus fixe der Lyssa) durch Joddämpfe zum Absterben zu bringen. Vielleicht ist das eine experimentelle Begründung für die von Halasz und anderen empfohlene Behandlung der Erkältungskrankheit durch Joddämpfe. Eine Entgiftung von noch nicht abgetötetem Virus mit Thiosulfat ist möglich. Knöll.

Kikuth, W., und R. Gönnert-Wuppertal-Elberfeld, Chemotherapeut. Inst. d. I. G., **Erzeugung von Ektromelie durch Provokation.** (Arch. ges. Virusforschg. **1**, 295, 1940.)

Es hat sich beim Arbeiten mit Influenzavirus gezeigt, daß es durch Behandlung damit möglich ist, bei anscheinend gesunden Mäusen Ektromelie zu erzeugen. Man muß also annehmen, daß Mäuse in erheblichem Umfang Ektromelievirusträger sein können, was besonders bei der Bedeutung dieser Krankheit als Studienobjekt für allgemeine Fragen der Virusforschung von Wichtigkeit ist. Knöll.

Burckhardt, K.-Basel, Hyg. Institut der Universität, **Das Verhalten von Staphylokokken- und Subtilisbakteriophagen gegenüber der Blut-Liquor-Schranke.** (Arch. ges. Virusforschg. **1**, 387, 1940.)

Intravenös injizierte Staphylokokkenphagen sind kurz nach der Injektion im Liquor nachweisbar, Subtilisphagen nur ganz ausnahmsweise. Nach Injektion von Gemischen von Koli- und Subtilisphagen können nur Koliphagen im Liquor nachgewiesen werden. Das abweichende Verhalten der Subtilisphagen wird durch ihre verschiedene Teilchengröße erklärt. Phage Coli S 20—50 mμ, Phage B. subtilis 80—120 mμ. Knöll.

Bloch, H.-Basel, Hyg. Inst., **Experimentelle Untersuchungen über Beziehungen zwischen Bakteriophagen und malignen Tumoren.** (Arch. ges. Virusforschg. **1**, 481, 1940.)

Es wird hierbei festgestellt, daß sich Bakteriophagen (Coliphage S) in malignen Tumoren, und zwar Ehrlich'sches Mäusekarzinom, Brown-Pearcesches Kaninchenkarzinom, Rous'sches Hühnersarkom, viel länger halten als in den normalen Organen. Es tritt eine elektive Phagenspeicherung im Tumor ein. Das Ehrlich'sche Karzinom verliert durch seinen Bakteriophagengehalt in vielen Fällen seine Transplantationsfähigkeit. Ähnlich wie Tumorgewebe verhält sich auch entzündliches oder rasch wachsendes Hodengewebe. Knöll.

Hallervorden, J.-Berlin-Buch, K.-W.-Inst f. Hirnforsch., **Die zentralen Entmarkungskrankheiten.** (Dtsch. Z. Nervenheilk. **150**, 201, 1940.)

Mit dem Altern und in der aufsteigenden Tierreihe nimmt die Umhüllung der Nervenfasern (besonders der raschleitenden) mit Lipoiden zu. Während der Entwicklung kann man feststellen, daß die Lipoide von den Blutgefäßen aus über das Gliaplasma zu den Nervenfasern gebracht werden. Die Hülle ist keine

artige Fettemulsion, wie es H. Bechhold ee, sondern nach W. J. Schmidt aufgebaut aus mfilmen und Lipoidlamellen. Nach Durchdung eines Nerven gehen die Lipoide des peri- n Teils in Neutralfette über und zerfallen in en (Waller'sche Degeneration). Auch unter haften Verhältnissen können verschiedene Arten ntmarkung auftreten. Eine derselben, die konsche Sklerose, verläuft nicht kontinuierlich, rn einigermaßen konzentrisch gebändert. Dieses er in Zusammenhang zu bringen mit den Silberaatschichtungen in Gelatine. Zwar sind diese nicht gedeutet, „aber die gleiche Gesetzmäßigmuß auch den Vorgängen im Gehirn zugrunde : die Anordnung der abwechselnden Markzonen Entmarkungsstreifen stimmt damit vollkommen in. Sie zeigen die gleiche Polarität (innerer der Markzone scharf, äußerer unscharf abget) und manche anderen morphologischen Ähniten". — „Wir können uns vorstellen, daß die lichen Substanzen im Umkreis des Gefäßes, aus ie austreten, eine Entmarkung bewirken. In der bung entwickeln sich inzwischen im Gewebe hrkräfte. Wenn bei der weiteren Diffusion diese erreicht wird, so kommt es zu einer Reaktion der lichkeit mit diesen Abwehrkräften und somit zu Aufhören der Markauflösung" usw. — Daß ssionen im Gehirn wie in einer einfachen Gallerte finden können, hat Spatz gezeigt. R. E. Lg.

Day, D.-Northampton, Mass., Smith Coll., **ebildung in der Tabakpflanze bei Kalimangel.** tt Physiol. **15**, 367, 1940.)
Die Stärkebildung ist hierbei sehr vermindert. R. E. Lg.

Strugger, S.-Hannover, **Die lumineszenzmikrosche Analyse des Transpirationsstromes in Parenen II—III.** (Biol. Zbl. **59**, 274 und 409, 1939.)
Das hochdiffusible, basische Berberinsulfat s p_H 11 stark dissoziiert; es wird vom sauren bis neutralen Bereich laut direkten Nachprüfungen Schädigung der Zelle nur von deren Wand adert und fluoresziert dabei stark. Beim Plasmolyn gefärbter Zellen mit 0,6 mol KCNS bilden zugleich mit der Kappenplasmolyse fluoreszie- Kristalle von Berberinrhodanid (histochecher Nachweis der Salzaufnahme bei der Kappenbildung führenden Plasmaquellung).
Die andere Mitteilung befaßt sich mit der mit nsender Verdunstung (Transpiration) zunehmenFarbstoffwanderung inner- und vor allem rhalb der Leitbündel (nämlich in den Zellden; letztere Bewegung durch verminderte Farbkonzentration verlangsamt). An der unverletzten rfläche junger Blätter von Helxine wird Farb vor allem durch die Kutikularleisten der Spaltungen aufgenommen („umgekehrter Verdungsstrom"); das Lumen der wirksamen Poren steigt bei jungen Blättern die Molekelgröße des stoffes und erreicht diese bei älteren Blättern zu. — Außer dem Berberinsulfat haben sich nur re Farbstoffe als ähnlich brauchbar erwiesen liumfluoreszin, oxypyrentrisulfosaures Na, Aesku-Sulforhodamine B und G, evtl. Eosin, von Primu- und Titangelb ferner nur die blau fluoreszierende, disperse Phase des Diffusionsversuches; Begriff der uoreszenzmetachromasie").
Die Bedeutung der Versuche liegt in dem Nach-, daß in Parenchymen das Wasser (zusammen mit darin befindlichen Nährsalzen) bis zur verdunstenden Oberfläche in den Zellwänden wandern kann („erweiterte Kohäsionstheorie") und das Protoplasma jeder Zelle ständig von einem Nährstoffstrom umspült wird [wodurch die pflanzliche Zelle auch in dieser Hinsicht wieder der tierischen gleicht! — Ref.]. —r.

Trabucchi, Ch.-Padua, **Untersuchungen über das Verhalten der Blut-Liquorschranke bei Greisen.** (Riv. Pat. nerv. **52**, 335, 1939.)
Als Alterswirkung zeigt sich durchgängig erhöhte Permeabilität für Br (Probe nach Walter) und Säurefuchsin (Probe nach Flatau). Besonders in ersteren Fällen ist teils infolge der Durchlässigkeitszunahme der Blut-Liquorschranke, teils wegen Veränderung des Albumin-Globulinquotienten eine Vermehrung der Eiweiße ohne Globuline im Liquor festzustellen. —r.

Posternak, Th., und J. P. Jacob, **Untersuchungen zur Biochemie niederer Pilze, III. Über das Pigment von Penicillium citreo-roseum.** (Helv. chim. Acta **23**, 237, 1940.)
Der auf bestimmten Kulturmedien gebildete zitronengelbe Farbstoff geht beim Altern der Kultur infolge alkalischer Reaktion des Milieus in rosa bis rote Farbe über. Das kristallisiert erhaltene Citreorosein ist wie die bisher bekannten Pigmente der Helminthosporen ein Anthrachinonderivat. —r.

Noetzel, H., Berlin-Buch, K.-W.-Inst. f. Hirnforsch., **Diffusion von Blutfarbstoff in der inneren Randzone und äußeren Oberfläche des Zentralnervensystems bei subarachnoidaler Blutung.** (Arch. Psychiatr. Nervenkrankh. **111**, 129, 1940.)
Auch im Gehirn bildet das Epithel der Blutgefäße die Schranke zwischen Blut und Gewebe, und nicht etwa der Plexus oder die gliöse Grenzscheide. Die Durchlässigkeit ist verschieden, unter physiologischen Verhältnissen den Austauschbedürfnissen des Gewebes angepaßt, aber auch sonst, besonders unter pathologischen Verhältnissen, wechselnd.
Bei Injektion des sauren semikolloiden Trypanblaus in die Blutbahn konnte H. Spatz (1933) die verschiedene Durchlässigkeit des Epithels nachweisen. Fast sämtliche Körperorgane färbten sich, außerdem Hirnhäute und Plexus, nicht aber das Hirngewebe. Die Verteilung entspricht derjenigen des Farbstoffs bei Ikterus.
Bringt man kleine Mengen Trypanblau mit Umgehung der Epithelschranke in den äußeren (subarachnoidalen) Liquor, so färbt sich die innere und äußere Oberfläche des Hirngewebes, während die Körperorgane ungefärbt bleiben. Ebenso verteilt sich nach subarachnoidaler Blutung der Blutfarbstoff. R. E. Lg.

Claude, A.-New York, Rockefeller Inst., **Einige Bestandteile von normalen und Tumorzellen.** (Science [New York] **91**, 77, 1940.)
Es wurden daraus Granula von 50—150 mμ durch Zentrifugieren gewonnen. Sie sind ein Komplex aus Phospholipoid und Ribonukleoprotein. Ihre Zusammensetzung und Größe macht es wahrscheinlich, daß es sich um Mitochondrien handelt. R. E. Lg.

Hallervorden, J.-Berlin-Buch, K.-W.-Inst. f. Hirnforsch., **Kreislaufstörungen in der Ätiologie des angeborenen Schwachsinns.** (Z. Neur. **167**, 527, 1939.)
Die Mehrzahl der Hirnschädigungen bei angeborenem Schwachsinn ist auf Kreislaufstörungen

zurückzuführen. Störungen in den zentralen Abflußwegen ergreifen hauptsächlich die Marksubstanz, während die Rinde von den peripheren Abflußwegen beeinflußt wird.

Bei serösen Erkrankungen kann es zur serösen Durchtränkung der Gewebe kommen. Denn eine geringe Stase genügt schon, die Durchlässigkeit der Kapillaren zu erhöhen. Die „Dysorie", wie Schürmann (1933) diese Störung der Grenzfunktion bezeichnete, ändert sich mit der Zunahme der höhermolekularen Eiweiße, welche vom Blut ins Gewebe treten. Auch Eppinger's „Albuminurie ins Gewebe" gehört hierzu. Osmotischer Druck, p_H, O_2-Versorgung und Schlackenabfuhr im Gewebe ändern sich. In inneren Organen gehen die Parenchymzellen durch „Histolyse" zugrunde, die Schürmann mit der künstlichen Verdauung vergleicht. Nur das leere Stützgerüst bleibt übrig. Später kann es zu einer Vermehrung der Fasern des Stützgewebes kommen. Im Gehirn findet man Gleiches, nur daß die Glia an Stelle des Bindegewebes tritt. Hier kann es zu einer „dichten Gliose" kommen (entsprechend der Induration der Haut). — Sieht man die seröse Durchtränkung gekennzeichnet durch den Untergang von Zellen und das Verhalten des Stützgewebes, so verliert die Frage an Bedeutung, ob den Spätfolgen einer serösen Durchtränkung einmal eine Hirnschwellung oder ein Hirnödem vorausgegangen ist. Hirnschwellung beruht auf einer Quellung, d. h. Festhaltung der Flüssigkeit durch Gewebselemente. Beim Ödem ist die Flüssigkeit frei. Auch im Gehirn geht die Schwellung dem Ödem vorher. E. R. Lg.

Krücke, W.-Berlin-Buch, K.-W.-Inst. f. Hirnforsch., **Die mukoide Degeneration des peripheren Nerven.** (Virchows Arch. pathol. Anat. Physiol. **304**, 442, 1939.)

Nach Durchschneidung des Nerven zerbröckelt in dessen peripherem Ende der Achsenzylinder. Die Lipoide der Markscheide gehen beim Übergang in Neutralfette in Perlschnur über. Das zentrale Ende der Faser, gelegentlich auch die Zelle, quillt. Letzteres kann reversibel sein.

Neben dieser Waller'schen Degeneration gibt es eine, bei der, wenigstens anfangs, der Achsenzylinder erhalten bleibt. Auf eine dritte Art von Degeneration macht Krücke aufmerksam: Bei hypertrophischer Neuritis und neuraler Muskelatrophie schiebt eine Zwischensubstanz die Nervenfasern auseinander und macht so das Bild einer Verdickung des Nerven. Ihre metachromatische Anfärbung mit Kresylviolett und andere Färbungsarten weisen darauf hin, daß sie wesensgleich ist mit der Schleimsubstanz, welche Schultz in der Gefäßwand nachgewiesen hat.

Wahrscheinlich ist die Durchtränkung hiermit möglich infolge erhöhter Durchlässigkeit von geschädigten Blutgefäßen der Nachbarschaft.

Auf Grund der gleichzeitig verfaßten Arbeit von Hj. Holmgren (Anat. Anz. **88**, 246, 1939) darf man vielleicht annehmen, daß die metachromatische Substanz ein normaler Gewebebestandteil ist (wie es auch Letterer 1932 glaubte) und daß sie ein wesentlicher Faktor für die Bindegewebsneubildung ist. Holmgren erblickt in ihr Esterschwefelsäuren. R. E. Lg.

Gessner, Fr.-München, **Untersuchungen über die Osmoregulation der Wasserpflanzen.** (Protoplasma **34**, 593, 1940.)

Die Salzpermeabilität des im Brackwasser vorkommenden Ranunculus Baudotii aus Seewasser-, KNO_3- und $Ca(NO_3)_2$-Lösungen ist im Dunkelversuch wesentlich geringer als die der Süßwasserformen R. aquatilis und flaccidus; aber auch bei Belichtung ist erstere Art noch wesentlich günstiger gestellt (vgl. das übereinstimmende Verhalten tierischer Brackwasserbewohner). —r.

Strugger, S.-Hannover, **Neues über die Vitalfärbung pflanzlicher Zellen mit Neutralrot.** (Protoplasma **34**, 601, 1940.)

Je nach dem Chemismus der Zelle und ihrem physiologischen Zustande wird der Farbstoff im schwach sauren Gebiet bis unterhalb einer kritischen C_H von der Zellwand, jenseits dieser bis gegen den Neutralpunkt hin begierig vom Zellsaft gespeichert. Wie fluoreszenzmikroskopisch gezeigt wird, erfolgt im letzteren Falle aber (wie bei der tierischen Zelle!) auch eine Speicherung durch das Zytoplasma, die nur im Hellfelde nicht sichtbar, durch stark gelbgrüne Fluoreszenz aber nachweisbar ist. (Auf die Reaktion des Zytoplasmas soll aber nichts geschlossen werden können.) Im ersteren Falle wird eine elektroadsorptive Zwischenphase der Plasma- und Kernfärbung durchlaufen, in der sich auch das Karyotingerüst anfärbt. In Wand und Zellsaft erfolgt die Speicherung in ionisierter Form, durch UV-Bestrahlung geht der gespeicherte Farbstoff aber in die molekular gelöste Base über. —r.

Schopfer, W. H., **Untersuchungen über ein Wandpigment bei Phycomyces.** (Protoplasma **34**, 609, 1940.)

Aus der Wand der großen Sporangiophoren wird ein Farbstoff isoliert, der von p_H 2,2—3,6 burgundischrot, von 3,6—4,0 grün mit schwach rotem Ton und von 5,0—8,0 grün ist. —r.

Hellmers, J. H., und H. Udluft-Berlin, Geol. Landesanst., **Mineralogische Untersuchungen zur Silikosefrage.** (Jahrb. Preuß. geolog. Landesanst. **59**, 727, 1939.)

Mineralogische Untersuchung (Brechungsindex nach Einbettungsverfahren) des aus silikotischen Lungen gewonnenen Mineralstaubes, manchmal verglichen mit dem Staub des Steinbruchs oder der Fabrik. Abbau der organischen Teile der Lunge durch Veraschen, durch Behandeln mit HNO_3, H_2O_2, Verfaulen oder Verdauung. Jones (1935) hat viel zu wenig SiO_2 gefunden, weil er nach der HNO_3-Behandlung die teilweise in kolloide Form übergegangene SiO_2 beim Auswaschen und Abdekantieren entfernt hat. Im Auswaschwasser ließ sich nach dem Eintrocknen SiO_2 nachweisen. Auch bei den anderen Verfahren tritt oft kolloide SiO_2 auf. Glüht man die Rückstände, so tritt leicht SiO_2 in Glasform auf, welche die Bestimmung durch den Brechungsindex nicht mehr erlaubt. Wird Kaolin oder Feldspat in dieses Glas eingeschlossen, so sind sie ebenfalls nach dem optischen Verfahren nicht mehr nachweisbar. Gerstel's chemischer Nachweis war frei von diesem Mangel, gab aber keine Auskunft über die Modifikation der SiO_2 und die Größe der Teilchen.

Es ist anzunehmen, „daß Quarz der Lieferant der kolloiden SiO_2 ist. Es sind also in der Lunge Lösungsvorgänge eingetreten. Für diese Lösungsvorgänge sprechen auch die Anätzungen an Feldspaten". Bei der schwachen Alkalität im Organismus sind solche Anlösungen zuerst überraschend. Aber Bodenkundler und Geologen kennen Entsprechendes. In reinem Wasser ist die Löslichkeit von Quarz 1:10000.

$)_2$ und organische Stoffe können sie erhöhen. den wirkt so Humus. Besonders wasserhaltige kkationen sind löslicher. Daß Serizit Silikose en kann, ist sichergestellt.

eim Suchen nach Auflösung und Wiederfällung O_2 wird im Anschluß an die Feuerstein-Arbeit . Wroost (1936) ein bemerkenswertes Gleich- von Verhältnissen in der Geologie und im Orga- ; aufgedeckt. Die kolloide (oder molekular- se) SiO_2-Lösung wird durch H_2CO_3 stabilisiert. hme der CO_2 — durch $CaCO_3$ nach Wroost durch Abdunsten in der Lunge — bewirkt rausscheidung. [Vgl. auch Geolog. Rundsch. 4408.]

ür die Feststellung von Udluft (1935), daß in nen Gesteinen genügend Alkali vorhanden ist, ne Fällung der SiO_2 und damit Silikose zu ver- n, haben B. Gossner (1936) u. a. weitere Belege rt. R. E. Lg.

Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

offo, A. H.-Buenos Aires, **Über den Gebrauch iltern in der Tabaksucht.** (Bol. Inst. Med. exp. 55, 1939.)

ie krebserzeugenden Bestandteile im Tabak- werden wenigstens etwas durch Watte und e Filter zurückgehalten. R. E. Lg.

offo, A. H., **Über die Anwesenheit von Kohlen- rstoffen in der Stadtluft.** (Bol. Inst. Med. exp. 97, 1939.)

n der Stadtluft ließen sich kleinste Tröpfchen ungesättigten polyzyklischen Kohlenwasser- n nachweisen, welche dieselben Absorptions- en und Fluoreszenz zeigen wie gewisse krebs- gende Stoffe. Es wird geschätzt, daß in Buenos jährlich allein durch die Benzinverbrennung n Automobilen 100000 kg dieses Mineralöls in die gelangen. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Baukloh, W., und G. Henke-Berlin, T. H., **Einfluß von Metallen und Metalloxyden auf den ll von Kohlenoxyd.** (Metallwirtsch. **19**, 463,)

Die Kristallisationskraft des bei den Umsetzungen $= C + CO_2$ oder $CO + Me = C + MeO$ im Me- ntstehenden C kann den Zerfall des letzteren rken. Das aus dem Oxyd bei niederer Temperatur nnene metallische Fe hat ein unvollkommeneres r als das durch höhere Temperatur gewonnene ist dem Angriff deshalb mehr ausgesetzt. R. E. Lg.

Dawihl, W.-Berlin, **Untersuchungen über die änge bei der Abnutzung von Hartmetallen.** ew. Chem. **53**, 512, 1940.)

Bei Schnelldrehwerkzeugen erwies sich ein Gehalt Hartmetalls von mehr als 10 Proz. Co als ungün- r wie ein geringerer Co-Gehalt. Beim Herauslösen Co wird die Ursache verständlich: Bei niederem ehalt bleibt das Gerippe, z. B. des Wolfram- ids, zusammenhängend. Bei höherem Co-Gehalt llt es.

Eine Zeitlang wirkte es störend, daß das Hart- ll mit der z. B. in Stahl erzeugten Schnittfläche der entstehenden hohen Temperatur zu Verkle- bungen neigte. Da dieses Verkleben bei Titankarbid erst bei einer höheren Temperatur erfolgt als bei Wolframkarbid, hat es vor letzterem einen Vorteil. R. E. Lg.

Ammann, E.-Essen, **Über die Entwicklung und die wirtschaftliche und technische Bedeutung der Hartmetalle.** (Angew. Chem. **53**, 512, 1940.)

Vereinigung hoher Härte und Zähigkeit wurde nach dem Sinterverfahren (Metallkeramik) erreicht. Zum Beispiel Einbettung des Wolframkarbidgerippes in 5—10 Proz. eines leichter schmelzenden Stoffes. Die damit hergestellten Werkzeuge ermöglichten eine Beschleunigung der Schnittgeschwindigkeit auf mehr als das 10fache. R. E. Lg.

Strutt, M. J. O., und K. S. Knol-Eindhoven, Philips' Gloeilampenfabr., **Bestimmung der magnetischen Permeabilität aus Widerstandsmessungen an Eisendrähten verschiedener Struktur bei Frequenzen der Größenordnung 10^8 Hertz im Zusammenhang mit der Größe der Weiss'schen Elementarbezirke.** (Physica **7**, 635, 1940.)

Sowohl nach diesen Messungen wie nach Röntgen-Aufnahmen und nach den Bitter'schen Streifen ist zu schließen, daß die Weiss'schen Elementarbezirke eine Größe von 10^{-5}—10^{-4} cm haben. R. E. Lg.

Masing, G., und P.-Y. Long-Göttingen, **Studien über Rekristallisation der Metalle.** (Z. Metallkunde **32**, 217, 1940.)

Abänderung einiger Bezeichnungen, welche Masing selber früher eingeführt hatte: Primäre und sekundäre Rekristallisation sind ihrer Natur nach identisch, da es sich zeigt, daß beide mit Keimbildung beginnen. Es hat nicht immer einen Sinn, die Rekristallisation nach einer kritischen Reckung als eine sekundäre zu bezeichnen. „Es wird in der Hauptsache eine Frage der Nomenklatur sein, ob man gewisse Korngrenzenverschiebungen als Rekristallisation oder als Erholung bezeichnet."

J. Czochralski (1916) hatte gewalzte Metallscheiben lokal durch Druck verformt. Bei nachfolgender Erhitzung begann die Rekristallisation im Verformten. Er nahm deshalb dort Keimbildung an. Die vorliegenden Untersuchungen mit gegossenen Sn-Lamellen ergeben das gleiche. Die Deutung durch Keimbildung bei der Verformung wird übernommen. [Man könnte auch an eine größere Bereitschaft der Hauptmenge der Kristallite im verformten Gebiet, Stoff zum Zuwachsen an einzelne erhalten gebliebene Keime abzugeben, denken. Ref.]

Bei der Erwähnung der Riesenkristalle im Zn und Al wird darauf hingewiesen, daß sich oft viele der ursprünglich kleinen Kristallite innerhalb der großen Kristalle erhalten. Was ihre große Beständigkeit bedingt, ist noch nicht geklärt. [Trotz der Reinheit der angewandten Metalle darf vielleicht darauf aufmerksam gemacht werden, daß die rasch wachsenden Riesenkristalle weniger Gelegenheit haben, Verunreinigungen an ihre Oberfläche zu drängen. Ihre Keimwirkung wird also größer sein als die der kleinen. Bei den letzteren ist nicht allein an das Nichtaufgezehrtwerden zu denken, sondern auch an das Versagen einer Keimwirkung. Ref.] R. E. Lg.

Graf, L.-Stuttgart, K.-W.-Inst. f. Metallforsch., **Zur Entstehung des Rekristallisationsschaubildes unter Berücksichtigung des Einflusses der Erhitzungsgeschwindigkeit.** (Z. Metallforsch. **30**, 103, 1938.)

Der Einfluß der Erhitzungsdauer auf die Korngröße einer Legierung wird in der Technik sehr be-

achtet, kaum aber der der Erhitzungsgeschwindigkeit. Langsame Erhitzung auf die gleiche Temperatur führt zu einem gröberen Korn als rasche Erhitzung. Ein Blech aus einer MgAlZn-Legierung zeigt nach Erhitzen auf 450° C Unterschiede in der Korngröße von 1:10, je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit. Bei technisch reinen Metallen zeigt sich das Gleiche wie bei Legierungen. R. E. Lg.

Kameyama, N., und A. Naka-Tokyo, Dep. appl. Chem., **Versuche zu einem Verfahren zur Herstellung von Eisenanoden mit einer Schicht von magnetischem Oxyd. I, II.** (J. Soc. chem. Ind. Japan **42**, 245 und 427, 1939.)

Diese Schicht hätte das Eisen vor dem Angriff von naszierendem Cl oder O sichern können. An sich konnte sie durch anodische Oxydation oder durch Einwirkung von gasförmigem O_2 unter höherem Druck hergestellt werden. Aber diese Schichten blätterten ab. R. E. Lg.

Miyaka, Sh.-Tokyo, **Untersuchung über die Korrosion des Eisens mittels Elektronenbeugung.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **36**, 363, 1939.)

Die verbreitetste Vorstellung ist, daß auf Eisen beim Liegen in Wasser an der Anode eines Lokalelements Fe-Ionen in Lösung gehen, dort mit den OH-Ionen $Fe(OH)_2$ bilden, das dann vom O_2 zu

$$\gamma\text{-}Fe_2O_3 \cdot H_2O \text{ oder } \alpha\text{-}Fe_2O_3 \cdot H_2O$$

oxydiert wird. Die Elektronenbeugungen sind in Übereinstimmung mit dieser Anschauung. Jedoch wurde noch eine dritte Verbindung gefunden („Zweiringstoff"), die eine Zwischenstufe zwischen γ-Fe_2O_3 und γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ zu sein scheint. R. E. Lg.

Roth, A.-Lautawerk, **Ein Beitrag zur Kenntnis der Struktur des elektrolytisch erzeugten Aluminiumoxyds.** (Z. anorg. allg. Chem. **244**, 48, 1940.)

Nach den ersten Röntgenaufnahmen war die Oxydschicht als amorph angesprochen worden. E. Schmidt (1932) wies aber nach, daß es sich um außerordentlich feinkristallines γ-Al_2O_3 handelt. Noch deutlicher sah das E. Belwe (1936) bei Elektronenbeugung.

Hier wird durch nachfolgendes Glühen oberhalb 700° C ein Kristallwachstum der erst amorph erscheinenden Schicht herbeigeführt. Das Kristallisationsprodukt ist bei den Oxalsäureschichten und der Schwefelsäure-Wechselstromschicht γ-Al_2O_3, bei der Gleichstrom-Schwefelsäureschicht zeigt sich ein nicht identifiziertes Gitter, wahrscheinlich eines basischen Aluminiumsulfats. Daraus entwickelt sich erst bei höherer Temperatur γ-Al_2O_3. Bei den Oxalsäureschichten zeigt sich ein Berzelius-Effekt. Wenn dieser bei den Schwefelsäureschichten fehlt, so ist das wohl bedingt durch eine Rekristallisationsbehinderung durch eingelagertes Sulfat. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Endres, W.-Recklinghausen, **Über das Verhalten von porös und dicht gebrannten Porzellan-Isolatoren in hochfrequenten Wechselfeldern.** (Dissert., Jena 1939.)

Als grobdisperses System ist Porzellan im Sinne von K. W. Wagner als ein geschichtetes Dielektrikum anzusehen. Auch in dicht gebranntem Porzellan sind kleine, gasgefüllte Hohlräume vorhanden. Beim porös gebrannten kommen mehr oder weniger durchlaufende Spalten hinzu. Zuerst wurde vermutet, daß poröses Porzellan allein durch seine größere Inhomogenität einen größeren dielektrischen Verlustfaktor hat. Dann wurde aber der wechselnde Feuchtigkeitsgehalt als wichtiger erkannt. Bei Beanspruchung mit hochfrequenter Wechselspannung im Kondensatorfeld erwärmt sich vollkommen trocknes poröses Porzellan weniger als dichtes. Durch Aufnahme geringster Feuchtigkeitsmengen kehrt sich die Wirkung um. Durch Messung der Temperaturverteilung auf der Oberfläche eines Probestückes ist es möglich, die Porösität zu lokalisieren. R. E. Lg.

Pietenpol, W. B., und D. E. Billings-Univ. of Colorado, **Eine auffallende Erscheinung der Viskosität des Glases.** (Physic. Rev. [II] **57**, 357, 1940.)

Sie nimmt zu bei Temperaturerhöhung dicht über dem Erweichungspunkt. Bei einem Kalkglas stieg sie zwischen 678° und 686° C von 2,5 auf $6 \cdot 10^8$ Poisen. Eine Deutung fehlt noch. R. E. Lg.

Sproat, J. E., C. C. Treischel und E. W. Emrich, **Die Anwendung organischer Verflüssigungsmittel in Gießmassen.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **73**, 391, 1940.)

Ersatz des Na_2CO_3 in Gießschlickern von Steingut- und anderen keramischen Massen durch organische Verbindungen. Da deren Zusammensetzung nicht genannt ist, möge der Titel zur Anregung eigener Versuche dienen. R. E. Lg.

Müller, F., und H. Henke, **Die Reduktion von Schwerspat mit Kohlenstoff in Abhängigkeit vom Zerteilungsgrad.** (Chem. Fabrik **13**, 341, 1940.)

Die Reduktion von $BaSO_4$ mit C zu BaS ist die erste Stufe der Fabrikation von "Blanc fixe". Die Teilchengröße der beiden Reaktionspartner, gleichgültig ob die Mischung brikettiert wird oder in loser Schüttung vorliegt, ist auf die Ausbeute der Reaktion und auf die Wärmeleitfähigkeit des Stoffgemisches von entscheidender Bedeutung. Die Korngröße von ca. 50 μ ergab sich in beiden Punkten, bei einer Reaktionstemperatur von 800°, als besonders günstig. Pr.

Whittaker, H., **Der Einfluß der Teilchengröße auf die Plastizität von Kaolinit.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **73**, 357, 1940.)

Plastisches Fließen von Massen aus Ton und Wasser steht in Beziehung zu 1. Korngröße, 2. Form der Teilchen, 3. Temperatur, 4. Dauer der Einwirkung der formändernden Kraft, 5. Natur und Wirkung der Grenzschicht, und zwar a) Menge des flüssigen Mediums, b) Elektrolytmenge, c) Oberflächenwirkung der Teilchen.

Bei einem Kaolinit zeigte sich Plastizität nur dann, wenn die Oberfläche von 100 g Teilchen größer ist als $180 \cdot 10^4$ qcm. (Bei einem monodispersen System wäre das etwa bei Teilchen von 2 μ Durchmesser erreicht, falls die Teilchen quadratische tafelförmige Gestalt haben.) Teilchen von mehr als 2 μ zeigen den Effekt der dichten Packung nach Osborne-Reynolds. Bei $13 \cdot 10^4$ qcm Oberfläche ist die Verschiebbarkeit so groß, daß keine Proben für die Plastizitätsuntersuchung geformt werden können. — Die Plastizität ist nicht dadurch bedingt, daß etwas gröbere Teilchen einen Überzug von kolloiden haben. Vielmehr muß von letzteren eine genügende Menge vorhanden sein.

Austausch von Wasserstoff gegen Basen erhöht die Plastizität. Entfernung der austauschbaren Basen zwingt zur Anwendung einer größeren Wassermenge, um zum elastischen Zustand zu kommen. R. E. Lg.

d) Photographie.

Reboul, J. A., **Die Wirkung von gewöhnlichen Ilen auf die photographische Platte.** (J. Physique tum **8**, 56, 1940.)
Verschiedene Metalle, die sich in kleinem Abstand der photographischen Schicht befinden, bedingen n entwickelbaren Eindruck. Der Russell-Effekt O_2-Entwicklung) soll allein zur Deutung nicht aus- en. Es müsse eine sehr absorbierbare Strahlung Metalls hinzukommen. R. E. Lg.

James, T. H.-Rochester, N. Y., Kodak Res. , **Mechanismus der Entwicklung. I.** (J. physic. m. **43**, 701, 1939.)
Ist O_2 vollkommen ausgeschlossen, so zeigt sich n eine Induktionsperiode bei der Entwicklung, n das aktive Ion negative Ladung trägt. Es hat rscheinlich vor Erreichung des AgBr-Korns eine ntialschwelle zu durchschreiten, welche durch rbiertes Br^- bedingt ist. Ist das Wirksame ein eladenes Molekül, so findet man keine Induktions- ode.
Oxydationsprodukte der organischen Entwickler, als 2-wertige Ionen wirksam sind, bewirken Ent- klungsbeschleunigung. Dagegen bringen die Oxy- onsprodukte der p-Phenylendiamin-Reihe Ver- erung. R. E. Lg.

Tull, A. G., **Versuche zur Übersensibilisierung Quecksilber.** (Brit. J. Photogr. **86**, 636, 1939.)
Um die Hg-Dampfbehandlung zu ersetzen, wurden Br-Platten überzogen mit einer Gelatineschicht, che kolloides Hg enthielt. Sie war entweder erhal- durch Reduktion von $HgCl_2$ in Gelatinelösung ch einen photographischen Entwickler oder durch raschall. Statt der erwarteten Empfindlichkeits- gerung trat eine Senkung ein, und zwar bei erste- n auf $^1/_{1000}$, bei letzterem auf $^1/_5$. Es hatte sich mit n KBr der photographischen Schicht etwas $HgBr_2$ ildet. R. E. Lg.

Elvegard, E., und G. Sjöstedt-Stockholm- pper, Förbundet, **Halogensilberfilme auf Hydrat- ulose. II, III.** (Z. wiss. Photogr. **38**, 229, 1939; 25, 1940.)
II. Mikroskopische Querschnitte durch die zuerst KBr-, dann in etwas stärkerer $AgNO_3$-Lösung geba- en Hydratzellulose zeigen eine nur oberflächliche prägnation mit AgBr. Diese Zone reicht 9 μ tief. n $AgNO_3$-Bad ist das Innere frei von KBr geworden, l das Br-Ion dem Ag-Ion entgegenwanderte.] Das rn der entwickelten Bilder ist nicht größer wie ; der Diapositivplatten.
III. Ostwald-Reifung gelingt hier nicht. Die ch Thiosinamin erreichbare Reifungssteigerung ist r gering. [Fehlen der alkalischen Reaktion während AgBr-Bildung?] Eine Steigerung der Empfind- nkeit durch Lösungen von Gelatine oder Kasein rden auf den Arginin-Gehalt zurückgeführt. Auch dere Amine, besonders Piperazin, erhöhen die Licht- pfindlichkeit. Serumalbumin wirkt nicht nur nsibilisierend, sondern auch schleierverhütend. R. E. Lg.

Polster, A.-Vác, Ungarn, **Untersuchungen von latinen für photographische Emulsionen.** (Österr. emiker-Ztg. **1938**, 254.)
Die Stärke der Färbung durch kolloides Silber, lche man durch Zufügung von Silberoxyd-Ammo- ak zu einer Gelatinelösung erhält, gibt nur ein ange- hertes Bild vom Reduktionsvermögen jener Gelatine- werte. Man kann das Verfahren zur Einschätzung der Brauchbarkeit für Positivemulsionen benutzen, nicht aber für hochempfindliche Negativemulsionen. Für letztere ist ein verschärftes Verfahren notwendig: Die obige Mischung wird 30 Minuten bis zu 20 Stunden auf 40° C gehalten. Die dann wieder erstarrte und zerkleinerte Emulsion wird mit 5proz. Natriumthiosulfat ausgelaugt, so daß nur das Reduzierte in ihr zurückbleibt. Letzteres wird rhodanometrisch bestimmt. Die zwei Gelatinesorten, die nach dem älteren Verfahren als gleich beurteilt worden waren, konnten nach dem verschärften Verfahren Unterschiede im Reduktionsvermögen wie 1:2,5 ergeben.

Polster nimmt an, daß es neben den ursprünglich vorhandenen reduzierenden Stoffen und den Ag_2S-bildenden Sheppard-Körpern noch empfindlichkeitssteigernde bzw. schleiernde Stoffe gibt, welche beim Abbau des Glutins entstehen.

[Nach den bisherigen Erfahrungen neigt aber Gelatose nicht mehr zum Schleiern als die Gelatine, woraus sie hergestellt wurde. Auch bei der histologischen Versilberung nach Cajal ist tagelange Behandlung der Gehirnschnitte im Brutofen mit $AgNO_3$ notwendig. Reduktion allein genügt nicht zur Keimbildung. Das Ag muß in Gitterform übergehen. Das erfordert Zeit. Ref.] R. E. Lg.

Lüppo-Cramer-Jena, **Aus den Erkenntnissen der Daguerrotypisten.** (Photogr. Ind. **37**, 177, 1939.)
AgJ, das ursprünglich nur für Blau empfindlich ist, wird durch diese Belichtung für Gelb und Rot sensibilisiert. Das erklärt die Beobachtung von Becquerel (1840), daß man eine unterbelichtete Daguerreotypie durch diffuse Nachbelichtung mit Gelb oder Rot sichtbar machen kann.

Die Beobachtung von Donné (1839), daß die festhaftende AgJ-Schicht der Daguerreotypie durch Belichtung pulverig und abreibbar ist, wurde von Lüppo-Cramer an jodierten Silberspiegeln bestätigt. Ähnliche Dispersitätsänderungen fand er beim AgBr, als er die halb belichtete Schicht mit NH_3-Dampf behandelte.

Schon 1814 fand N. H. Fischer, daß das durch Licht geschwärzte AgCl durch HNO_3 nicht entfärbt werden kann. Guthrie hat dieses Ag 1857 als passiv bezeichnet. Bei der weiteren Entwicklung der Kolloidchemie bezeichnete man das als Adsorptionsverbindung in den Photohaloiden.

Als Vorläufer von Seebeck's Heliochromie (in Goethe's Farbenlehre) ist Senebier (1782) zu betrachten, der verschiedenartige Anfärbung des AgCl in verschiedenfarbigem Licht beobachtete. Die längeren Wellen begünstigen Oxydation, die kürzeren eine Reduktion. R. E. Lg.

Dankov, P. D., **Mechanismus der Bildung und Entwicklung des latenten photographischen Bildes.** (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. **24**, 773, 1939.)
Die Ag-Atome sind im AgBr-Kristall in der gleichen Verteilungsart wie im metallischen Silber. Sie müssen nur um 29 Proz. näher zusammenrücken. Nach der Austreibung des Br durch die Strahlung besteht das Ag im unkontrahierten Zustand. [Diese Deutung des latenten Bildes steht im Gegensatz zu jenen Annahmen, welche eine Gitterstruktur des Ag-Keims voraussetzen. Daß die Deutung bei AgCl Schwierigkeiten macht, weist Dankov selber nach.] R. E. Lg.

Kornfeld, G., **Ein topochemischer Effekt bei der Entwicklung nach dem Fixieren.** (J. Franklin Inst. **229**, 181, 1940.)

Gewöhnlich wird durch das primäre Fixieren ein großer Teil der latenten Bilder beseitigt und dadurch das Bild bei der physikalischen Entwicklung weniger intensiv als bei primärer chemischer Entwicklung. Die geringste Schwächung wurde erhalten beim primären Fixieren in einer luftfreien Lösung, welche 1 Proz. reinstes kristallisiertes Natriumthiosulfat und 0,5 Proz. NaOH enthält. Physikalische Entwicklung in 1 Proz. Metol, 1 Proz. Zitronensäure, 5 Proz. Eisessig. Zu 10 Teilen kommen unmittelbar vor dem Gebrauch 1 Teil 10proz. $AgNO_3$. R. E. Lg.

Götze, J., und H. Socher-München, Firma O. Perutz, **Zum Problem der Sensibilisierung des Halogensilbers durch Zyaninfarbstoffe.** (Angew. Chem. **53**, 499, 1940.)

Mit steigender Konzentration und fallender Temperatur vermehrt sich in den Lösungen dieser Farbstoffe der Anteil des Polymerisierten auf Kosten des Molekulardispersen. In wässerigen Lösungen kann die Teilchenvergrößerung durch Salzzugabe erzwungen werden, in polaren organischen Lösemitteln (Alkohol) durch Zugabe nicht polarer (Benzol). Aggregate bis zu 10^6 Molekülen sind existenzfähig.

Die Polymerisationsprodukte sind hier keine fadenförmigen Kristalle, wie es Jelley glaubte, sondern nach G. Scheibe kolloide Lösungen großer Kationenaggregate, in denen der Hauptteil der Anionen frei beweglich bleibt. Die Fähigkeit zur Bildung hochpolymerer Formen überhaupt wird begünstigt durch die Ausbildung großer ebener Molekülflächen in gestreckter Form. Der Bildung von Doppelmolekülen stehen weniger konstitutionelle Hemmungen entgegen. Die Bindung bei der Polymerisation erfolgt durch van der Waals'sche Kräfte. Lagern sich dadurch viele Moleküle mit ihren Flächen geldrollenähnlich zusammen, so entstehen fadenförmige Riesenmoleküle.

In Adsorptionsschichten an festen Körpern können sowohl Einzelmoleküle wie polymerisierte vorhanden sein. Konzentration des Farbstoffs, Polarität des Adsorbens, Farbstoffkonstitution und Miteinbau von Fremdstoffen bestimmt die Struktur der Adsorptionsschichten. Allgemein begünstigt adsorptive Bindung die Polymerisation.

Auf Glimmer oder AgBr stehen die adsorbierten Farbstoffmoleküle senkrecht. Dichteste Packung wird dabei nicht erreicht. — Da die Lichtabsorption im Polymerisierten und Adsorbierten anders ist wie in der monomolekularen Lösung, äußert sich dieses für das Sensibilisierungsvermögen für Halogensilber. R. E. Lg.

e) Färberei.

Elöd, E., und G. Schmitt-Karlsruhe, **Über die Quellung von gefärbten Wollen.** (Melliands Textilber. **21**, 405, 1940.)

Indem Farbsäuren die basischen NH_2-Gruppen der Proteine der Wolle oder ungegerbter Hautsubstanz blockieren, setzen sie die Quellbarkeit herab. An der gleichen Stelle scheint auch das quellungsvermindernde Palatinechtbordeaux BN einzugreifen. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Rose, A., **Eine neue Art von Kieselsäure-Gerbung.** (Canad. J. Res. **17**, 385, 1939.)

Werden Äthyl- oder Methylorthosilikat in der getrockneten oder vorgegerbten Haut hydrolysiert, so ergeben sie bemerkenswerte Gerbwirkung. Angerben mit Formaldehyd bewährte sich am besten. R. E. Lg.

Hausam, W., und G. Kroker-Dresden, K.-W.-Inst. f. Lederforsch., **Das Verhalten der Schweinehaut bei der Salzung.** (Collegium **1940**, 225.)

Der reichliche Fettgehalt der Schweinshaut bedingt, daß bei der Einsalzung viel weniger Eiweißkörper in Lösung gehen als bei Kalbs- und Rindshäuten. R. E. Lg.

Theis, E. R., und J. Ganz-Bethlehem, Pa., USA., **Untersuchungen über Chromgerbung. VIII.** (J. Amer. Leather Chemists Ass. **35**, 504, 1940.)

Von den untersuchten organischsauren Na-Salzen zur Chrombrühe brachte das Formiat die stärkste Steigerung der Cr_2O_3-Aufnahme durch die Haut und die stärkste Erhöhung der Schrumpfungstemperatur. Das ganze Verhalten des Leders wies darauf hin, daß die Formiatkomplexe des Cr sich ähnlich verhalten wie die Sulfatochromkomplexe. Ihre Hydrolyse ist aber geringer. Das Oxalat wirkt ebenso, aber in abgeschwächtem Maß nur in geringer Konzentration. In höherer kehrt sich die Wirkungsweise um. Es scheinen sich dann anodische Komplexe zu bilden. Sehr gering ist die Komplexbildung bei Laktat. Azetat bedingt eine Verminderung der Cr_2O_3-Aufnahme. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Palmer, H. F.-New York, N. Y., U. S. Rubber Co., **Verwendung von Regeneratkautschuk in Gummi und Hartgummifabrikaten.** (Rubber Age, New York **47**, 249, 1940.)

Die aus ökonomischen Gründen und der leichteren Verarbeitung wegen erstrebenswerte Verwendung von Kautschukregeneraten wird besprochen. Es werden zwei Rezepte für Schläuche und Bereifung gegeben, die Prüfungsdaten der Produkte sind beigefügt. Die Rezepte mögen dem Praktiker Anregung geben. Ueberreiter.

Wood, L. A.-Washington, D. C., U. S. National Bureau of Standards, **Synthetische Kautschuke: Ein Überblick über ihre Zusammnesetzung, Eigenschaften und Verwendungen.** (India Rubber World **102**, 33, 1940.)

Es werden vor allen Dingen Chloroprene, Butadienpolymere, organische Polysulfide, Isobutenpolymere und Vinylchloride behandelt. Außer den im Titel gegebenen Abschnitten wird die finanzielle Seite des Problems, wie sie sich in USA. stellt, erörtert. Zur schnellen Orientierung über Einzelheiten der aufgeführten Kunststoffe kann die Literaturübersicht, welche 193 Arbeiten umfaßt, dienen, sie ist das Lesenswerteste des Artikels. Ueberreiter.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Anonym, **Einiges aus dem geschichtlichen Werdegang von Klebstoffen und Farbenbindemitteln.** (Farben-Ztg. **45**, 624, 1940.)

Wann die Kartoffelstärke hier Eingang fand, ist noch nicht festgestellt. Die Selbstherstellung des Kleisters daraus machte einige Schwierigkeiten. Die

llung der Trockenkleister hieraus kurz nach tuß des Weltkrieges brachte erhebliche Erleich-. „Die Trockenprodukte sind Ergebnisse der rrigsten Experimente in der Kolloidchemie." rnährung tut diese Verwendung keinen Schaden, orikkartoffeln verwandt werden. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche l künstliche Textilfasern, plastische Massen.

och, P.-A., **Geschaffene Nichtzellulose-Faser- und ihre Eigenschaften.** (Klepzigs Textil-Z. **43**, 940.)

usführliche Übersicht über dieses Gebiet. Ge- Angaben über folgende Werkstoffe: Kaseinwolle, hneneiweiß-Faser, Glasseide, vollsynthetische n, und zwar Pe-Ce-Faser aus Polyvinylchlorid, n aus dem gemischten Polymerisat von Vinyl- l und -azetat, Nylon aus Polyamiden von eiweiß- r Struktur und fadenbildenden Eigenschaften. sche und mikroskopische Analysendaten. Pr.

ialkowsky, H. W., und T. R. Probst, **Ände- n der Papiermasse.** (Paper Trade J. **111**, Nr. 2, 940.)

ehnung und Schrumpfung, welche Papiere in rung mit flüssigem Wasser und nachfolgendem nen zeigen, stehen nicht in Beziehung zum Ver- gegenüber wechselnder relativer Luftfeuchtig- Fällt letztere von 95 auf 15 Proz., so schrumpft apier in der Maschinenlängsrichtung um 0,6, Querrichtung um 1,6 Proz. Die Dehnung beim eg der Luftfeuchtigkeit von 50 auf 95 Proz. ist Querrichtung 7mal so groß wie in der Längs- ng. R. E. Lg.

Klust, G.-Lötzen i. Ostpr., **Frostschäden an wollgarnen.** (Melliands Textilber. **1940**, Nr. 7.) Nasse Baumwollgarne, die bei — 20° C gefroren wiederholt geknickt worden waren, zeigen keine inderte Reißfestigkeit. Waren sie aber vorher die Wirkung von zellulosezerstörenden Mikro- ismen geschädigt worden, so tritt durch die Be- uchung im gefrorenen Zustand weitere Vermin- g der Reißfestigkeit ein. R. E. Lg.

Mehta, A. J., und D. M. Trivedi-Bombay, **etische Textilhilfsmittel. II.** (Melliands Textilber. 88, 1940.)

Das Untersinkverfahren zeigte bei Baumwolle ein stmaß der Benetzungsfähigkeit bei 16 C-Ketten. Baumwolle nahm das Netzvermögen mit steigen- -Ketten ab. Bei α-Na-Sulfonaten der Fettsäure- e steigert Substitution der CH_3-Gruppe dies Netz- ögen, die der C_6H_5-Gruppe schwächt es. R. E. Lg.

Launer, H. F.-Washington, **Bestimmung des Wertes von Papieren.** (J. Res. Nat. Bur. Stand. **22**, 1939.)

Einstündiges Ausziehen mit kaltem Wasser. Be- mung des p_H mit der Wasserstoffelektrode in der filtrierten Flüssigkeit. Bei Papieren, die mit be- tem Alaungehalt gearbeitet worden waren, ließ die Brauchbarkeit des Verfahrens nachweisen. e Extraktion liefert zu niedrige p_H-Werte. R. E. Lg.

Dyachenko, P. F., und K. F. Shelpakova, **Gerbung von Kasein durch Aldehyde.** (J. int. Soc. her Trades Chemists **23**, 12, 1939.)

In alkalischen Lösungen über p_H 10,4 bildet sich Formaldehyd das Methylenprodukt

$$CH_2 = N—R—COOH$$

unter starkem Anstieg der Viskosität bis zur Gelatinierung. Im sauren Gebiet erfolgt diese Reaktion nur sehr langsam. Hier wird dann ein Molekül HCHO für 2 NH_2-Gruppen verbraucht. Dabei bildet sich eine Methylenbrücke

$$—CH_2 (R—NH—CH_2—HN—R).$$

Die Bildung dieser Methylenbrücke ist reversibel. Denn langes Kochen treibt HCHO wieder aus. Das Kasein ist dann wieder im Anfangszustand. R.E.Lg.

Hägglund, E., Tr. Bergek, G. Carlsson und B. Wadman-Stockholm, **Die Imprägnierung des Holzes bei der Sulfitzellstoffkochung und ihre Bedeutung für die Ausbeute und die Qualität des Zellstoffs.** (Papier-Fabrikant **38**, 197, 1940.)

Haupthindernis des Eindiffundierens der Natriumbisulfitkochsäure ist der Luftgehalt des Holzes. Durch vorheriges Dämpfen der Späne mit 100° heißem Wasserdampf, besonders bei nachfolgender Evakuierung auf die in der Technik möglichen 75 Proz. Vakuum wird die Imprägnation auch bei dickeren Spänen außerordentlich begünstigt. Die bessere Faserfestigkeit ist dadurch zu deuten, daß Lignin unter diesen Verhältnissen rascher herausgelöst wird wie die Hemizellulose. R. E. Lg.

Heß, K., und E. Steurer-Dahlem, **Vergleich von Endgruppenbestimmung und Viskosität bei Zellulose.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 669, 1940.)

Methylierte Zellulosepräparate, die durch hydrolytischen, oxydativen und photochemischen Einfluß verändert waren, aber gleiche Viskosität zeigten, zeigen sehr erhebliche Unterschiede in der Anzahl der Endgruppen: Letztere kann anderseits gleich sein bei Präparaten, die sehr verschiedene Viskosität aufweisen. Der Vergleich von Viskosität und Endgruppengehalt bestätigt nicht den für Zellulose oft erörterten Zusammenhang zwischen Viskosität und der Länge von Kettenmolekülen aus 3fach substituierbaren Glukosegruppen und einer nichtreduzierbaren 4fachen Glukoseendgruppe.

Die Vermutung, daß in der natürlichen Zellulose neben den normalen Glukosidbindungen noch Vernetzungsbrücken vorkommen, zwingt zu einer Unterscheidung von Zellulosederivaten mit und ohne solche Brücken. Es wird hierzu die molekulare Spreitung der Zellulosepräparate auf Flüssigkeitsoberflächen angewandt. Bei Gegenwart dreidimensional angeordneter Vernetzungsbrücken ist die Bildung homogener Filme nicht möglich, während man sie beim Fehlen solcher Benetzungsbrücken erwarten kann. Für das Quantitative wäre auch noch die Teilchenbestimmung durch osmotischen Druck notwendig. Jedoch liegt hierüber noch zu wenig Material vor. R. E. Lg.

Beyschlag, R.-Berlin, Geol. Landesanst., **Der heutige Stand der Lignitverwertung.** (Braunkohle **39**, 399, 1940.)

Beyschlag hat sich durch die mannigfachen Einwände nicht abschrecken lassen, die tertiären Baumreste in den Braunkohlenlagern zu Zellstoff zu verarbeiten. Sie haben sich in der Pappenfabrikation bewährt. Sie zeichnen sich aus durch Wasserabweisung, Haltbarkeit im Dampf, gegen Öle und Fette. Ferner sucht er daraus herzustellen: Treibstoff-Filter, Isolier- und Dichtungsmaterial für Rohrleitungen, Preßkörper. — Es ist berechnet worden, daß bei dem großen Holzbedarf die Erde nach 150 Jahren keinen Wald mehr besitzt. Lignit ist tertiärer Wald. R. E. Lg.

Bredov-Berlin, **Das Papier und seine Eigenschaften als Kartenzeichen- und Druckträger.** (Allg. Vermessungs-Nachr. **52**, 290, 1940.)

Sowohl bei den undurchsichtigen wie bei den durchsichtigen Schichten wird eine Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit verlangt, wenn sie zur Herstellung von Plänen benutzt werden sollen. Im Reichsamt für Landesaufnahme benutzt man ein Papier, das einen Überzug hat von einem Kollodium mit weißem Pigment. Mit der anderen Seite ist es auf eine Aluminiumfolie geklebt. Im Gegensatz zu diesem besitzen die durchsichtigen Folien, auch wenn sie ganz aus Azetylzellulose (z. B. Ultraphan) bestehen, noch eine gewisse Quell- und Verziehbarkeit. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Mallison, H., **Teer und Pech. Eine begriffliche Betrachtung.** (Gas-Wasserfach **83**, 241, 1940.)

Teer und Pech sind die durch zersetzende Destillation natürlicher Stoffe gewonnenen Produkte. Teer ist der bei der Destillation verbleibende Rückstand. Die Bezeichnung Bitumen sollte für die in der Natur vorkommenden Stoffe aufgespart werden. Asphalt gehört zu diesen. R. E. Lg.

Jurasky, A.-Freiberg i. Sa., **Die großräumige Veredlung der sudetendeutschen Braunkohlen durch vulkanische Wärme.** (Braunkohle **39**, 435, 1940.)

Diese Auffassung wird der bisherigen entgegengesetzt, nach welcher tektonische Gewalten die fortgeschrittene Entwässerung und Inkohlung gebracht haben sollten. Petrographische Beweise werden an Hand der Form der Harzkörnchen gebracht, die dann Anschmelzungsformen zeigen, wenn sie einer höheren vulkanischen Erhitzung ausgesetzt gewesen waren. R. E. Lg.

Anonym, **Über die Auswertung von rumpometrischen Messungen.** (Farben-Ztg. **45**, 618, 1940.)

Die damit erhaltenen Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Anstrichfilmen fallen auch bei möglichst ähnlichen Versuchsbedingungen oft etwas verschieden aus. Es wird ein zeichnerisches Verfahren angegeben, um diejenige Kurve herauszufinden, welche die größte Wahrscheinlichkeit für sich in Anspruch nehmen kann. R. E. Lg.

Kraus, A.-Reinsdorfwerke bei Piesteritz, **Die neueste Entwicklung der Nitrozelluloselacke.** (Chemiker-Ztg. **64**, 93, 103, 1940.)

Es ist neuerdings möglich, niedrigviskose Kollodiumwollen herzustellen. Sie sind wesentlich für Holzlacke und Einbrennlacke. Als Weichmacher kommen Trikresylphosphat und verschiedene Phthalate hauptsächlich in Frage. Für Holzlacke können Harnstoffharze u. a. zugefügt werden. Harte und doch biegsame und zugleich wetterfeste Lackierungen werden durch Kombination mit Phthalsäure-Kunstharzen möglich. Eine Fülle von neuen und preiswerten Lösungsmitteln steht zur Verfügung. Es ist möglich, Einbrennlacke mit Zusatz von ultradünnlöslicher Kollodiumwolle zu erstellen. Neue Anwendungen ergeben sich aus den emulgierten Nitrozelluloselacken, besonders solchen vom Lack-in-Wasser-Typ. Sie haben den Vorzug sehr niedriger Viskosität und bilden dichte, unporöse Filme, z. B. auf Papier. Es ist möglich geworden, gewisse Nitrozelluloselacke bei 40—45°, andere sogar bei 70—80° zu verarbeiten, und zwar durch Spritzen oder Tauchen. Pr.

Burmeister, H.-Berlin, **Emaillelacke als Drahtlacke in der Elektrotechnik.** (Chemiker-Ztg. **64**, 169, 179, 1940.)

Beim Lackieren von Kupferdrähten für elektrische Isolierung ist Wärmefestigkeit die Hauptbedingung. Danach kommt die Forderung nach Widerstandsfähigkeit gegen gewisse Lösungsmittel, da der lackisolierte Leiter mit Papierband und Baumwolle umsponnen und beflochten wird, woraufhin man die Beflechtung wieder tränken muß. Die Tränklösung darf den Emaillelack nicht verschlechtern. Ebenso ist auf die Wahl des richtigen Plastifizierungsmittels für den Lack zu achten, damit die Beständigkeit des Lackes nicht beeinträchtigt wird. Die Fragen des Quellungsvermögens, der Quellungsgeschwindigkeit und der Wärmenachbehandlung sind in einer Arbeit von E. Greulich, Z. Elektrochem. **44**, 627, 1938, erörtert worden. — Die elektrischen Eigenschaften der emaillierten Drähte werden geschildert. Ein besonderer Vorteil der emaillierten Drähte besteht in der großen Feinheit der isolierenden Schicht. — Für den Fortschritt wesentlich ist die Wahl der richtigen synthetischen Harze mit Plastifizierungsmitteln. Kombinationen härtender Harze mit thermoplastischen Hochpolymeren sind möglich. — Auf die Prüfmethoden, die gefordert werden sollen, wird ausführlich eingegangen. Für die Prüfung der Quellbeständigkeit wird ein definiertes Kraftstoffgemisch empfohlen, bestehend aus 60 Proz. Benzin, 30 Proz. Benzol und 10 Proz. Alkohol. Pr.

Brodersen-München, **Forderungen an einen leistungsfähigen Lack als Korrosionsschutz.** (Chem. Fabrik **13**, 124, 1940.)

Bei der Reichsbahn waren bis vor kurzem Leinöl-Bleimennige-Grundanstriche und Ölfarben-Deckanstriche die Regel. Neuerdings sind Rostschutzfarben auf Phthalat-Basis mit 50 Proz. Fettsäurezusatz zugelassen. Bei Eisenhochbau-Konstruktionen, die erst nach langer Zeit fertig gestrichen werden, ist die Güte des ersten Mennige-Grundanstrichs besonders wichtig. Die Anstriche dürfen nicht in zu dünner Schicht aufgebracht werden. Wo eine Walzhaut unbeschädigt erhalten ist, gewährt sie unter dem Grundanstrich noch einen besonderen Schutz. Auf die klimatischen Einflüsse gegenüber den Farblacken wird ausführlich eingegangen. Die Forderungen, denen die Anstriche im einzelnen genügen müssen, werden erörtert. Pr.

Demann, W., und H. Porsch-Essen, Ruhr, Krupp-Forsch.-Inst., **Extraktion von Pech.** (Techn. Mitt. Krupp **3**, 26, 1940.)

Lierg (1922) hatte durch Zusatz von Pech zu nichtbackenden Kohlen gut geflossenen Koks im Kleinversuch erhalten. Die Übertragung auf den Großversuch wollte wegen des langsameren Temperaturanstiegs nicht gelingen. Das Suchen brachte zu Pechanteilen von etwa 400° C Schmelzpunkt. Auch der Zusatz zu Heizölen war wichtig.

In Bestätigung kolloidchemischer Arbeiten über die Einwirkung verschiedener Kohlenwasserstoffe auf Teere und Peche in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung (R. Hodurek 1920, B. Simek 1936, Duriez 1938) konnte nachgewiesen werden, daß die Veränderungen der Ausbeuten letzten Endes Ergebnisse einer mehr oder weniger weitgehenden Störung von im Pech vorhandenen kolloiden Systemen sind. Dabei tritt teilweise Ausflockung von α-Pech ein. Diese strebt erst bei Zusatz genügend großer Mengen von Kohlenwasserstoffen mit geringer Oberflächen-

tung einem Endzustand zu, welcher die Verwen- von Pechextrakten als Zusatzmittel zu Heizölen der Gefahr der Ausflockung von α-Pech bei rer Verdünnung nicht gestattet. Die im Pech vorkommenden hochsiedenden, benzollöslichen ndteile vermögen infolge ihrer hohen Ober- nspannung bei geringeren Zusätzen an Extrak- mitteln die Ausflockung von α-Pech zum Teil zu gern und die Erkennung der bei der Pechextrak- orliegenden Gesetzmäßigkeiten zu verschleiern. R. E. Lg.

Pfeiffer, J. Ph.-Amsterdam, Bataafsche Petrol. sch., **Einige neue Tatsachen über die Konstitution Asphaltbituminen.** (De Ingenieur **1939**, Nr. 29.) Dispersoid und Dispersionsmittel sind hier nicht undverschieden voneinander wie bei wässerigen . — Die Asphaltene, welche hauptsächlich als rsoid zu betrachten sind, bestehen wahrschein- aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, ent- ken durch Dehydrogenierung und Kondensation. Eine eindrucksvolle schematische Zeichnung von ssierten Asphalten-Mizellen = I zeigt, wie diese t umhüllt sind von Verbindungen von hohem kulargewicht von aromatischem Charakter = II. n folgen Verbindungen von etwas niedrigerem kulargewicht von vorwiegend aromatischem akter = III, Verbindungen von gemischt aro- schem und naphthalenischem Charakter = IV, indungen von gemischt naphthalenischem und atischem Charakter = V, schließlich Verbin- en von vorwiegend aliphatischem Charakter. — er Zeichnung der geflockten Asphalten-Mizellen die dichter zusammengetretenen I nur noch h II voneinander getrennt. — Im Asphalt-Bitumen geblasenen Art ordnen sich Teilchen aus I und II tten und Netzen. In den weiten Maschen der eren liegen III, IV und V.

[Den Einfluß dieser verschiedenen Strukturen auf ließen behandelte Pfeiffer ebenda Nr. 4 bis 21, n mehrere Mitarbeiter der Bataafsche Maat- ppij das Strömen von Flüssigkeiten und Gasen e Mischungen behandeln.] R. E. Lg.

Pfeiffer, J. Ph., und R. N. J. Saal-Amsterdam, **naltisches Bitumen als kolloides System.** (J. phy- Chem. **44**, 139, 1940.) In der Hauptsache Wiederholung des Vorigen, ebenfalls Ausbau der von F. J. Nellenstein 1923 bahnten Vorstellungen.

Die Netzbildung im geblasenen Zustand bringt bildung mit sich. Ähnlich wie bei der Synärese seriger Gele kann hieraus Öl ausschwitzen. Ein fungsverfahren besteht darin, diese Synärese beschleunigen, indem auf eine Bitumenlage ein öser Stoff in Pulverform aufgestreut wird. Nach r gegebenen Zeit wird der Ölgehalt im Pulver be- mt. R. E. Lg.

Saal, R. N. J., und J. W. A. Labout-Amster- n, Bataafsche Maatsch, **Fließeigenschaften von halt-Bituminen.** (J. physic. Chem. **44**, 149, 1940.) Freie Einzelmizellen wie auch isolierte kleine llaggregate, die sich wie Einzelmizellen verhalten, nen sowohl in der Sol- wie in der Gelform der mina vorhanden sein. Gewöhnlich muß man des- von eine gemischten Sol-Gel-Form sprechen. — stizität kann sowohl bedingt sein durch die ela- che Verformbarkeit der Einzelmizellen wie durch enige der Struktur der zusammenhängenden Mi- n. Der Grad der Strukturbildung schwankt sehr der Art der Zusammensetzung. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Bournot, K.-Miltitz bei Leipzig, **Geschmacks- und Aromastoffe.** (Chemiker-Ztg. **64**, 177, 1940.) Kurze Übersicht über Vorkommen, Gewinnung und Zusammensetzung dieser sehr komplizierten und empfindlichen Stoffe, die auf den Geschmacks- und Geruchssinn einwirken. In vielen Fällen dürfte neben der physikalisch-chemischen Wirkung zu beachten sein, daß die Aromastoffe gleichzeitig auch biologische Kräfte tragen. Pr.

Baron, E., **Studien über Synärese der Getreide-kleber.** (Chim. et Ind. **43**, 277, 1940.) Mit Wasser durchtränkter und abgedrückter Kleber kann bei 25° C in feuchtigkeitsgesättigter Luft bis zu 23 Proz. des aufgenommenen Wassers wieder abgeben. Das geschieht nur beim gewaschenen Kleber, nicht bei Gegenwart von wasseraufnehmenden Stoffen. Deshalb kommt Synärese bei der Teig- und Brotbereitung nicht vor. R. E. Lg.

Fraps, G. S., A. R. Kemmerer und S. M. Greenberg-College Station, Texas. (J. Ass. offic. agric. Chemists **23**, 422, 1940.) Zur Befreiung des halbwegs gereinigten Karotins von dem ebenfalls roten Lykopen erhitzt man $MgCO_3$ eine Stunde lang auf 200° C. Gewisse $MgCO_3$-Sorten haben noch etwas stärkeres Erhitzen nötig. Lykopen wird davon adsorbiert, Karotin nicht. Da das Adsorbens leicht durch atmosphärische Bestandteile verdorben wird, ist Frischherstellung notwendig. R. E. Lg.

Kaess, G., und F. Kiermeier-Karlsruhe, Reichsinst. f. Lebensmittelfrischh., **Über die Gaskaltlagerung von Eiern.** (Z. ges. Kälte-Ind. **46**, 174 u. 185, 1939.) Aufbewahrung bei 0° C oder wenig tiefer und etwas erhöhtem CO_2-Gehalt der Atmosphäre. Bei längerer Lagerung erfährt das Eiweiß Änderungen der kolloiden Struktur, die durch Vergrößerung und Viskositätsabnahme der sogenannten dünnen Eiweißschicht gekennzeichnet sind. Ferner erfolgt ein Schrumpfungsvorgang der mittleren „dicken" Eiweißschicht und Zerstörung der darin enthaltenen Stützfasern (Muzin). Eine durch höheren CO_2-Gehalt gelegentlich herbeigeführte Trübung des Eiweißes verschwindet meist ganz bei der Entgasung. Ebenso steigt die Viskosität, die nach Einwirkung höherer CO_2-Konzentration kleiner war als beim Eiweiß der in gewöhnlicher Luft gelagerten Eier, während der Nachlagerung in Luft fast auf den doppelten Betrag.

Die Wirkung der CO_2 auf die Viskosität entspricht der durch mechanische Beanspruchung herbeigeführten. Wahrscheinlich handelt es sich in der Hauptsache nur um eine Lösung der Eiweißketten-Verbände und nicht um einen tiefergreifenden hydrolytischen Peptidabbau. Der Unterschied der Viskosität des gerührten Eiweißes gasgelagerter Eier gegenüber den in Luft aufbewahrten dürfte jedoch auf tiefergreifende chemische Abbauvorgänge zurückzuführen sein.

Auch ein Meßverfahren zur Bestimmung der Änderung der Festigkeit der Dottermembran beim Kaltlagern wird angegeben. R. E. Lg.

Krumbholz, G.-Karlsruhe, T. H., **Über die Bedeutung des Reifezustandes bei der Kaltlagerung von Kernobst und seine Bestimmung.** (Gartenwissensch. **14**, 591, 1940.) Die Fruchtreifung setzt sich aus verschiedenen chemischen und physikalischen Vorgängen zusammen. Die Frucht soll weich, dabei aber nicht mehlig, sondern

saftig werden. Kaltlagerung kann die Reife erheblich, bei gewissen Zuständen der Früchte auch schädlich beeinflussen. (Kälteempfindlichkeit im Maximum der Atmungstätigkeit usw.). Eine chemische Reifeprüfung wäre noch verfrüht. Der sehr wesentliche Übergang von Stärke in Zucker bietet hier noch nichts Greifbares. Noch wichtiger sind die Veränderungen der Pektine, die bei ihrem Löslichwerden die Mittellamelle verschwinden lassen, welche die Zellen verkitteten. Aber die chemischen Bestimmungen dieser Umsetzungen sind zu schwierig.

Deshalb Suche nach physikalischen Prüfverfahren. Die amerikanischen Penetrometer zur Messung der Fruchtfleischfestigkeit haben sich nicht bewährt. Brauchbar ist dagegen der Kauapparat von Wolotkewitsch. R. E. Lg.

Steiner, G.-Karlsruhe, T. H., **Die Beurteilung der Qualität von Fleisch und der nicht durch Mikroorganismen verursachten Veränderungen bei seiner Lagerung.** (Forschungsdienst Dtsch. Landwirtsch. **8**, 450, 1939.)

Die lyophoben Fasermoleküle des (kontraktilen) Myosins (44 Proz. des Muskels) denaturieren bei $+3^0$ C in CO_2 außerordentlich viel langsamer als bei Zimmertemperatur. — Das kugelförmige Myogen (17 Proz. des Muskels) ist die Hauptmasse des Sarkolems. Daneben sind Kollagen (10 Proz.) und Elastin (5 Proz.) vorhanden.

Die Totenstarre ist keine Säurequellung, wie v. Fürth glaubte, sondern eine Erstickungserscheinung. Denn auch bei künstlichem Glykogenschwund tritt sie (J. P. Hoet, 1926) auf. Die verminderte Quellbarkeit setzt noch keine Denaturierung voraus. Geschätzt wird die Denaturierung nach der Ausziehbarkeit mit 10 Proz. LiCl. Die Denaturierung wird durch Aufbewahren bei 0^0 C sehr stark herabgesetzt.

Die Autolyse, die für das Zartwerden des Fleischs von grundlegender Bedeutung ist, verläuft nach der Todesstarre zuerst rasch, dann langsamer.

Zur zahlenmäßigen Erfassung des Übergangs von zäh zu zart dient die von N. N. Wolotkewitsch (1938) gebaute Vorrichtung, in welcher das Fleisch zwischen Leisten bis zur vollständigen Durchtrennung gequetscht wird. So wird das Quetschen zwischen den Backenzähnen beim einfachen Zerbeißen nachgeahmt. Es ergeben sich Beziehungen zum Gehalt an kollagenem Bindegewebe und zur Reife. [Darüber auch G. Steiner, Z. Fleisch- u. Milchhyg. **50**, 61 und 74, 1940.) R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Meldau, R.-Berlin, **Feinstäube im sublichtmikroskopischem Gebiet.** (V. D. I. Verfahrenstechnik **1940**, 103.)

Elektronenmikroskopische Untersuchung von schwinggemahlenen Hölzern, Steinkohlen, Koks, ferner von feingesichtetem Braunkohlenstaub. Es findet sich kein Anhalt dafür, daß fortschreitende Feinmahlung mehr zum Monodispersen führt.

Im Gebiet dicht unterhalb der mikroskopischen Auflösbarkeit gleicht die zackige Gestalt derjenigen der mikroskopischen und makroskopischen Teilchen. Weiter unterhalb tritt aber eine bemerkenswerte Gestaltänderung ein. Die Teilchen runden sich mehr und zeigen blättchenartige Schichtung. — Steinkohlen-, Braunkohlen- und Holzstaub läßt sich noch in Teilchen von 20 mμ nachweisen. Vielleicht sind noch feinere Teilchen darin vorhanden. R. E. Lg.

Bachmann, D.-Frankfurt a. M., **Untersuchung von naß arbeitenden Schwingmühlen.** (V. D. I., Beih. Verfahrenstechnik **1940**, 82.)

Modellversuche, wie sie Bachmann (ebenda S. 43) an trocknen Mehlkörperfüllungen angestellt hatte, werden hier auf nasse übertragen. Um die Ergebnisse beurteilen zu können, kam es darauf an, die mittlere Korngröße des Gemahlenen schnell wenigstens oberflächlich abschätzen zu können. Die Bestimmung der Oberfläche durch Adsorptionsverfahren oder durch die gewöhnlichen Sedimentationsverfahren erwiesen sich für diesen Sonderfall als nicht brauchbar. Bei letzteren war der Gehalt an Festkörper immer gering, damit die einzelnen Teilchen sich nicht gegenseitig behinderten. Bachmann brauchte aber gerade diese Behinderung und benutzte deshalb Aufschwemmungen mit nur wenig Flüssigkeit, z. B. 200 g Marmorpulver auf 1 Liter Wasser. Es bildet sich beim Absetzen eine Trennlinie aus, die um so schärfer ist, je gleichmäßiger die Körner und je feiner sie sind. Es wird die Zeit bestimmt, in welcher sich die Trennlinie eine bestimmte Strecke senkt. Eine Aussage über die Korngrößenverteilung ist hieraus natürlich nicht abzuleiten. Jedoch kennzeichnet das Verfahren in gewissen Grenzen mit hier genügender Genauigkeit den mittleren Korndurchmesser. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Eine Hemmung der Formalinfixierung.** (Z. wiss. Mikroskopie **57**, 162, 1940.)

Die Störung der Formalinfixierung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Harnstoff wird durch Modellversuche mit Gelatine aufgeklärt. Eine molekülverkleinernde Wirkung bei Anwesenheit beider Stoffe kommt nicht in Frage; vermutlich liegt es an einer mit der Inaktivierung der Formalinwirkung einhergehenden Kunstharzbildung der Gelatine. —r.

Feulgen, R.-Gießen, **Von der Nuklealfärbung zum Plasmalogen.** (Schriften Ludwigs-Univ. Gießen **1**, 44, 1939.)

Durch milde Hydrolyse wird Adenin und Guanin aus der Thymonukleinsäure des Kerns abgespalten. Der Zuckerrest, die Thyminsäure, die an Eiweiß gebunden bleibt, besitzt nun freie Aldehydgruppen, welche mit fuchsinschwefliger Säure reagieren.

Die im Zellplasma zuweilen auftretende Rotfärbung ist nicht auf Thyminsäure zurückzuführen, sondern auf Plasmalogen: ein aldehydhaltiges Phosphatid. R. E. Lg.

Graffi, A., und H. Maas-Frankfurt a. M., Staatsinst. exp. Ther., **Über die Eignung des Benzpyrens zur fluoreszenzmikroskopischen Untersuchung fett- und lipoidreicher Strukturen in lebenden Zellen und Mikroorganismen.** (Arb. Staats-Inst. exp. Ther. **39**, 21, 1940.)

Aus der Lösung in glyzerinhaltigem Serum reichert sich das Benzpyren (ähnlich wie das von S. Strugger bei seinen Pflanzenuntersuchungen angewandte Rhodamin B) in den fett- oder lipoidreichen Teilen des Protoplasmas an und bringt diese zur starken gelben Fluoreszenz, wenn man mit UV belichtet. Dieses Verfahren wird hier auf Bakterien und andere Mikroorganismen angewandt. Meist hellblau fluoreszierende, sehr kleine präformierte Zellgranula werden als Mitochondrien angesprochen. R. E. Lg.

raffi, A.-Frankfurt a. M., Staatsinst. f. exp. **Intrazelluläre Benzpyrenspeicherung in lebenden l- und Tumorzellen. II.** (Z. Krebsforschg. **50**, 940.)
a sich zuweilen ein fluoreszierendes Kernkörpereigt, muß die Kernmembran Benzpyren durch- Fehlen der Fluoreszenz bei den anderen Kernteilen kann auch dadurch bedingt sein, daß Adsorption Nebenvalenzen abgesättigt werden, die Fluoreszenz notwendig sind.
ie als Mitochondrien (oder Lipochondrien im von Ries) angesprochenen, stark gelb fluoreszie-, weniger als 0,2 μ großen Teilchen sind (nach tta 1928) in den wasserreichen Zellen rasch ender Gewebe (Embryonalgewebe, Keimdrüsen- meist rund, in reifen differenzierten Zellen stäb- oder fadenförmig. Bei den letzteren soll es sich ine perlschnurartige Aneinanderlagerung von n Teilchen handeln. [Das würde der „Geldbildung" bei der Polymerisation gewisser Farbentsprechen.]
ie Annahme, daß es sich beim Rous-Agens naligne Mitochondrien handelt, wird gestützt die Vermehrung desselben proportional zu lungen, Lipoidnatur, O_2-Empfindlichkeit und ivierbarkeit durch Zystin und Vitamin C.
R. E. Lg.

chmidt-La Baume-Mannheim, und H. Voll-Frankfurt a. M., Staatsinst. exp. Ther., **Zur erfrage des Lymphogranuloma inguinale.** (Derwschr. **110**, 433, 1940.)
Wiedergabe von Teilen eines Films, der 1931 von Wirkung dieses Virus auf eine Gewebekultur aufmmen wurde. Die im Leuchtfeld oder Dunkelfeld ergr. 2100 auftretenden Körnchen wurden damals als Virus angesprochen. Die zum Vergleich beiene spätere Färbung mit Viktoriablau nach k ist deshalb sehr bemerkenswert, weil sie die körper teilweise in Diploform zeigt. [Zum Stu des Mechanismus der Virusverdoppelung!]
R. E. Lg.

Krämer, G.-Münster i. W., Physiol.-chem. Inst., **erfahren, Nitrate im Gewebe sichtbar zu machen.** Path. **74**, 214, 1940.)
Behandlung der Gefrierschnitte mit einer Lösung Nitron (= Diphenyl-end-anilodihydrotriazol) in ach essigsaurer Lösung. An den nitrathaltigen n entstehen doppelbrechende Nadeln. — Aus der reibung geht hervor, daß auch hier (wegen der e des Nitronmoleküls) Neigung zur exogenen tion vorhanden ist, wenn im Gewebe eine höhere tkonzentration vorhanden ist. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Peter, M.-Opladen, **Die Verwendung der Werk- in der Textilveredlungsindustrie.** (Klepzigs l-Z. **43**, 631, 1940.)
Die Zusammenstellung enthält bemerkenswerte ben über Buna und über Kunstharze, besonders nol, Perbunan, Perduren, Pe-Ce-Faser. Pr.

Vieweg, R., und H. Hildebrandt-Darmstadt, nische Hochschule, Inst. für techn. Physik, **Druckungen bei der Verarbeitung thermoplastischer stoffe.** (Kunststoffe **30**, 173, 1940.)
Verf. löst die Aufgabe, den beim Spritzen thermoischer Kunststoffe in der Form auftretenden k zu messen. Als ein geeignetes Verfahren wurde lektrische Widerstandsmanometer benutzt. Eine geeignete Schaltung macht es für den weiten Temperaturbereich brauchbar, da der Temperatureinfluß auf den Widerstand zunächst viel größer ist als der Druckeinfluß. Die Kompensationsmethoden werden beschrieben und Meßergebnisse an Trolitul und Azetylzellulose mitgeteilt. Ueberreiter.

Kline, G. M., W. A. Crouse und B. M. Axilrod-Washington, D. C., National Bureau of Standards, **Beschleunigte Wetterfestigkeitsprüfung von transparenten Kunststoffen.** (Mod. Plastics **17**, 49, 1940.)
In einer ausführlichen Arbeit wird ein Apparat beschrieben, der die Verschlechterung der Lichtdurchlässigkeit von transparenten Kunststoffen nach längerer Lagerung im Freien zu messen gestattet.
In einer Kammer, die auf verschiedene Temperaturen einstellbar ist, befindet sich die Kunststoffprobe dem Licht verschiedener Lampen ausgesetzt, also Quecksilberdampflampen, Natriumlicht, Glühfadenlampen usw. Die Kammer kann auf verschiedene Feuchtigkeitsgrade gebracht werden, außerdem enthält sie eine Beregnungsanlage. Proben werden in dieser Kammer behandelt und gleiche Stücke im Freien gelagert.
24stündige Kammerbehandlung ist mit einjähriger Lagerung im Freien als gleichwertig zu betrachten. Da diese bisher nicht zu umgehenden empirischen Messungen auf diese Weise stark verkürzt werden können, empfiehlt sich die Beachtung dieser Versuchsanordnung. Ueberreiter.

Boye, E., **Über das Cumaronharz.** (Chemiker-Ztg. **64**, 357, 1940.)
Da die Cumaronharze einerseits als Nebenprodukte bei der Benzolreinigung anfallen, andererseits in Deutschland in reichlichem Maße vorhanden sind, ist eine gründliche Kenntnis der Anwendungsgebiete sehr nützlich. Verf. schildert ausführlich die Herstellung der Cumaronharze und geht auf Prüfmethoden ein. In großer Breite werden die Verwendungsmöglichkeiten geschildert, es werden außer zahlreichen Literaturangaben auch Rezepte von Lacken, Weichmachergemischen usw. gegeben. Für den Praktiker zur schnellen Orientierung sehr geeignete Übersicht.
Ueberreiter.

Couzens, E. G., J. A. Hetherington und L. W. Turner, **Der Einfluß der Molekülgröße auf die Eigenschaften von industriellem Thermoplastiks.** (Chemistry Ind. **59**, 209, 1940.)
Ebenso wichtig wie die Größe ist die Gestalt der Polymermoleküle und die Art ihres Zusammenhalts. Die Festigkeit des Films kann mehr vom Lösemittel abhängen als vom Molekulargewicht und der Viskosität der Lösung. Reaktionen zwischen dem polymeren Stoff und dem Weichmacher lassen sich bestimmen durch den dielektrischen Verlust. R. E. Lg.

Megson, N. J. L., und K. W. Pepper-Middlesex, Teddington, Chemical Research Lab., **Plastische Massen und Kohle.** (Chemistry and Industry **59**, 247, 1940.)
Dieser Vortrag wurde auf der Sitzung der Kunststoffindustrie in London im Dezember 1939 vorgetragen. Es wird in leicht verständlicher Form der chemische Aufbau der Kunststoffe erläutert. An Hand von tabellarischen Übersichten werden die Kunststoffendprodukte in ihrer durch zahlreiche Zwischenprodukte verknüpften Abstammung vom Grundstoff Kohle vorgeführt. Ueberreiter.

Koch, W. M.-Delaware, Wilmington, Hercules Powder Comp., **Äthylzellulose.** (Chemistry and Industry **59**, 329, 1940.)

Kurze Inhaltsangabe mit Diskussionsbemerkungen eines Vortrages, welcher der Fachgruppe Montreal Section and Montreal Paint and Varnish Production Club im März 1940 vorgetragen wurde. Nach einer kurzen Beschreibung der Herstellung wird auf Anwendungsmöglichkeiten und Bewährung der Stoffe eingegangen. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Operatorenrechnung nebst Anwendungen in Physik und Technik. Nach Vorträgen, veranstaltet durch den Bezirk Berlin des Verbandes Deutscher Elektrotechniker — vormals Elektrotechnischer Verein e. V. — in Gemeinschaft mit dem Außeninstitut der Technischen Hochschule Berlin. Von Karl Willy Wagner. XIV, 448 Seiten mit 126 Abbildungen. (Leipzig 1940, Verlag J. A. Barth.) Preis brosch. RM 27.60, geb. RM 29.60.

Das Wagner'sche Werk verdient insofern eine weit über den Kreis derer, für die es ursprünglich gedacht war, hinausgehende Beachtung, als es aus einer Geisteshaltung heraus geschrieben ist, die mehr und mehr in den angewandten Naturwissenschaften Schule machen sollte. Im Vordergrund steht stets das anschauliche Beispiel, das abstrakt-mathematische tritt in den Hintergrund. Einige Beispiele beleuchten, wie die analytisch-formale Methodik zu Trugschlüssen führen kann, weil sie sich schon im Ansatz der Wirklichkeit entfremdete. Der Verfasser setzt lediglich die Kenntnisse der Elemente der Infinitesimalrechnung voraus und führt den Leser schrittweise in den Heaviside'schen Kalkül und seine Beziehungen zur Laplace'schen Transformation ein. Ein Drittel des Buchumfanges wird von ausführlich durchgerechneten Beispielen eingenommen.

In dem gleichen Maße, wie die chemischen Prozesse einer theoretischen Erfassung zugänglicher werden, wird sich auch das Bedürfnis nach einer praktischen Methodik des Rechnens steigern. Es erscheint daher nicht unangebracht, auch den Chemiker auf das Wagner'sche Werk hinzuweisen, wenn auch die darin angeführten Beispiele in erster Linie der Welt des Schwachstromingenieurs entnommen sind. Immerhin findet er aber auch im radioaktiven Zerfall ein Beispiel, das mit seinem Arbeitsgebiet innige Berührungspunkte aufweist. Das Buch kann nur wärmstens empfohlen werden, und es wäre zu begrüßen, wenn besonders die Aufmerksamkeit des akademischen Nachwuchses auf dieses Werk gelenkt würde, das nicht nur fachlich, sondern auch seiner Haltung nach mustergültig ist. Horst Teichmann (Dresden/Berlin).

Elektrophysiologie. In zwei Bänden. I. Band: Allgemeine Elektrophysiologie. Von Doz. Dr. med. Hans Schaefer. 522 Seiten mit 94 Abbildungen. (Wien 1940, Verlag Franz Deuticke.) Preis brosch. RM 39.—, geb. RM 41.—.

Die Überwindung der sogenannten klassischen Zeit der Elektrobiologie im letzten Vierteljahrhundert wird hier klar dargelagt. Durch die Verfeinerung der Aufzeichnungsverfahren ist man immer mehr zu den eigentlichen Grunderscheinungen vorgedrungen: zur Erregung einer einzelnen „Einheit", z. B. einer einzelnen Nervenfaser. Bei der Kennzeichnung des Begriffs „Erregung" wird der alte Vergleich mit der Explosion eines Pulverfasses nicht mehr ganz abgelehnt: Erregung ist nicht ein Ingangsetzen einer vorher vollkommen ruhenden Maschine. Es handelt sich vielmehr um das „Abbremsen" eines beschränkten Energievorrats, der durch eine schon in der Ruhe arbeitende Maschine bereitgestellt wurde.

Der ursprüngliche Plan von Schaefer war, dem verlockenden Betreten von Nebengebieten zu widerstehen. Aber, für den Kolloidchemiker glücklicherweise, zwingen ihn die meist überwiegenden nichtelektrischen Nachwirkungen des Stroms auf die Organe doch zum Seitwärtsblicken.

Nachdem Schaefer gezeigt hat, daß ein Modell mit Metallelektroden (z. B. auch das von Ebbecke) uns keinen Aufschluß über Vorgänge im Nerv, Muskel usw. geben kann, gerät er tief in unser Gebiet: das der Membran. Der Physiologe verrät uns, daß zwischen den Theorien von Michaelis (Porenmembran von bestimmter Ladung) und der von Beutner (homogene Ölschicht, bei der nur die Ionenlöslichkeit eine Rolle spielt) kein solcher unüberbrückbarer Gegensatz besteht, wie er bisher angenommen wurde. Wenn er dann zur Übertragbarkeit auf Verhältnisse im Lebenden kommt, muß er allerdings betonen, daß wir zugunsten der einen oder anderen Theorie erst dann entscheiden können, wenn der physikalische und chemische Aufbau der betreffenden Membran bekannt ist. Neben einer monomolekularen Pallisadenfläche im Sinne von Langmuir sei auf Inhomogenitäten zu achten. Die Annahme einer Mosaikmembran würde manches erleichtern. Gegenüber dem Modell ist auch der Stoffwechsel in Rechnung zu setzen.

Von manchen anderen Berührungen kolloidchemischer Fragen sei nur noch das ausführlicher behandelte Gegenspiel von K und Ca erwähnt. Dieses möchte Schaefer an Stelle der Säure- und Alkalibildung setzen, die man an den Elektroden erwarten kann. K-Verarmung, Ca-Vermehrung bringe Entquellung der Membranseite und dadurch die starke Widerstandsvermehrung. Die Folgen dieser Verdichtung und gegenseitiger Auflockerungen ließen sich deutlich bei den Durchströmungen eines Nerven oder Muskels beobachten. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die Methoden der Fermentforschung. Herausgegeben von Prof. Dr. E. Bamann-Tübingen und Prof. Dr. K. Myrbäck-Stockholm. Lieferung IV. 408 Seiten mit 177 Abbildungen. (Leipzig 1940, Verlag Georg Thieme.) Preis brosch. RM 40.80.

Die Abschnitte über das Arbeiten mit den Nephelometern (B. J. Krijgsman-Utrecht), den Viskosimetern, den Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannung (D. Krüger-Charlottenburg), den Glaselektroden (P. Wulff-Frankfurt a. M.) und einigen anderen Meßinstrumenten belehren über den letzten Stand der Technik. Die Auswertung der Koagulation, wobei ebenfalls Nephelometrie und Viskosimetrie zur Sprache kommen (H. Holter-Kopenhagen), hat bisher hauptsächlich zur Untersuchung der Gerinnung von Milch und Blut Anwendung gefunden. Titration wird benutzt zur Bestimmung der Karboxyl- und Aminogruppen in Aminosäuren und Peptiden (W. Grassmann-Dresden). Wenigstens bei einigen oxydierenden Enzymen ist bisher der so wichtige lokalisierte Nachweis im Gewebe mit Hilfe des Mikroskops möglich geworden („Histo-

nach K. Linderström und Lang-Kopen- Zur Gerinnung freigelöster Enzyme sind die einen Gesichtspunkte" (von H. Kraut-Dort- besonders lesenswert. Man erfährt daraus, für Zwecke man die Enzyme rein darstellen darf, he Zwecke nicht. Hier und in anderen Ab- n ist natürlich auch wieder von den Verfahren orption und Eluierung die Rede. Bei der Be- der Enzyme aus Bakterien (H. C. Werkman- USA.) fallen die Störungen durch Permeabili- üsse weg. Im Gegensatz zur Hefe ist es bei kterien noch nicht gelungen, Glukosespaltung len, wenn die Filtrate ganz zellfrei waren. begrüßen ist es, daß auch Mitarbeiter der e über ihre Erfahrungen in der Zerstäubungs- kuumtrocknung (L. Vogel-München) sowie as Ausfrierverfahren (J. Hartmann-Höll- reuth) berichten. Wenn auch dabei F. F. Nord einer Anmerkung erwähnt wird, so heißt es aß beim Enzymgewinnen durch Gefrieren die physikalisch-chemischen Gesetze maßgebend ie sonst bei Kolloiden.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

ssere Lebensmittel und ihre Veränderungen. Mit Darstellung der Lehre von der Kochwissen- Von Oberregierungsrat Dr. Wilh. Ziegel- , beim Oberkommando des Heeres, Berlin. lreichen Versuchen für Kurse und Unterricht. . u. vermehrte Auflage. XVI, 401 Seiten mit ildungen und 74 Tabellen. (Dresden und Leip- 0, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. —, geb. RM 13.50.

ss durch die Ernährungsnöte des Weltkrieges re 1916 veranlaßte Buch von Roland: „Unsere mittel" liegt, erstmals 1932 von W. Ziegel- bearbeitet, nun wieder in Kriegszeiten erschie- 2. verbesserter und vermehrter Auflage vor. net sich in die wirtschaftlich und politisch egend wichtige Aufgabe ein, die Ernährung des in physiologischer und technologischer Hin- uf die zuverlässige Grundlage der wissenschaft- gründeten Erfahrung zu stellen und damit zur len Weiterentwicklung anzuregen.

ne Fülle des Stoffes, ein buntes Mosaik von rten von Einzeltatsachen ist vom Verf. aus dem Bereiche von Nahrung und Ernährung zusam- tragen und in der vorliegenden 2. Auflage durch ziehung neuer Erkenntnisse, z. B. über die be- ende Wirkung der Kälte bei der Vorratspflege bensmittel, erweitert worden. Für die Leser Zeitschrift dürfte der Hinweis wichtig sein, daß dchemische Probleme, die allenthalben die smittelchemie und Lebensmitteltechnologie iehen, in weitem Umfang erörtert werden; wieder zeigen sich dabei die Lücken unserer nis, deren Ausfüllung vordringlich erscheint. ragen aus beinahe allen Gebieten der Chemie, aus dem Bereich der Physik, der Technologie, ikrobiologie und der Ernährungsphysiologie in dem Thema „Unsere Lebensmittel und ihre derungen" zusammen. Dieses vielgestaltige al streng einheitlich zu ordnen, stellt eine außer- lich schwierige Aufgabe dar. Der Verf. ist ernsthaft bemüht und hat so manche Brücke ein Deskriptiven zum Verständnis geschlagen. uch wird auch in 2. Auflage dem Wissenschaftler nregung, dem Lebensmitteltechnologen und dem egungstechniker viel Wissen und Verständnis teln.

K. Täufel (Dresden).

Mineralgerbung und andere nicht rein pflanzliche Gerbungsarten. Bearbeitet von D. Balanyi-Waalwijk, O. Gerngroß-Ankara, H. Gnamm-Stuttgart, W. Graßmann-Dresden, K. H. Gustavson-Valdemarsvik, H. Loewe-Ludwigshafen, F. Mecke-Dresden, W. Mensing-Naunhof i. Sa., A. Miekeley-Dresden, L. Pollak-Prag, G. Schuck-Dresden, Th. Seiz-Berlin. (Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation. Unter Mitwirkung zahlreicher Bearbeiter herausgegeben von W. Graßmann-Dresden.) Zweiter Band: Die Gerbung. 2. Teil: Mineralgerbung und andere nicht rein pflanzliche Gerbungsarten. (Wien 1939, Julius Springer.) 824 Seiten mit 109 Abbildungen und 176 Tabellen. Preis geb. RM 168.—.

Keiner der Teilvorgänge der Lederherstellung ist in den Spalten der Kolloidzeitschrift so ausführlich und in Einzelheiten behandelt worden wie die eigentliche Gerbung. Die Frage nach dem gerbenden Prinzip, das Bemühen, die verschiedenen, zu dem gleichen Effekt führenden Reaktionsabläufe zwischen der strukturierten Eiweißsubstanz der Haut und den zahlreichen als „Gerbstoff" wirksamen Stoffklassen einer übergeordneten theoretischen Vorstellung zu unterwerfen, hat viele Forscher beschäftigt, ohne daß sich bis heute eine allgemein anerkannte Theorie der Gerbung herausgebildet hat. Das Phänomen bietet verschiedene Ansatzmöglichkeiten, unter denen die kolloidchemische Betrachtungsweise zeitweilig Vorrang genoß. Den vor einiger Zeit erschienenen Band: Mineralgerbung und andere nicht rein pflanzliche Gerbungsarten des von W. Graßmann-Dresden herausgegebenen Handbuchs der Gerbereichemie dem Leserkreis der Kolloidzeitschrift angelegentlich und wärmstens zu empfehlen, bedarf somit keiner besonderen Rechtfertigung.

Den größten Teil des Buches nimmt die Chromgerbung ein, bearbeitet von K. H. Gustavson-Valdemarsvik und D. Balanyi, früher Waalwijk, jetzt Passoeroean. Der Bogen dieser Darstellung ist sehr weit gespannt: er reicht von der lehrbuchmäßig anmutenden Behandlung allgemeiner komplexchemischer Tatsachen und Theorien bis zur speziellen analytischen Aufgabe der Betriebskontrolle im Verlauf der praktischen Gerbung. So universell auch im Rahmen eines Handbuchbandes ein solches Thema behandelt werden muß, so sehr besteht die Gefahr des Abgleitens in Nebensächlichkeiten, wenn Vollständigkeit angestrebt wird. Gustavson, der die Theorie und Praxis der Chromgerbung geschrieben hat, entgeht dieser Gefahr besser als Balanyi, dessen Aufgabe die Bearbeitung der Chemie der Chromverbindungen und der komplexchemischen Probleme war. Gustavson's Abschnitt über die Chromgerbung bietet zusammen mit dem ebenfalls von seiner Hand stammenden ersten Kapitel des Bandes über die allgemeine Theorie des Gerbvorganges ein sehr interessantes, wenn auch eigenwilliges Bild des Reaktionsmechanismus zwischen Gerbstoff und Haut. Was zu einer allgemeinen Theorie der Gerbung, die alle Erscheinungen der Wechselwirkung zwischen Gerbstoff und Haut umfaßt, fehlt, findet man an anderer Stelle des Buches. Dazu gehören: die theoretische Abhandlung in dem von H. Gnamm-Stuttgart bearbeiteten Kapitel über Fettgerbung, die Ausführungen von W. Mensing-Naunhof b. Leipzig und F. Mecke-Dresden über die Chemie der Eisengerbung, die von L. Pollak-Prag beigesteuerten theoretischen Betrachtungen über die Bindung künstlicher Gerbstoffe

und von Ligninsulfosäuren und nicht zuletzt die wieder von Gustavson stammenden, sehr überzeugenden theoretischen Gesichtspunkte zu den sogenannten Kombinationsgerbverfahren, also zu der gleichzeitigen oder aufeinanderfolgenden Anwendung mehrerer Gerbstofftypen.

Von den übrigen Kapiteln des Buches verdienen besonders lobende Erwähnung: Die Aldehyd- und Chinongerbung, von O. Gerngross-Ankara / Die Fettgerbung, von H. Gnamm / Künstliche Gerbstoffe, von L. Pollak (dessen Darstellung der besonders schwierigen analytischen Problematik künstlicher Gerbstoffe sehr lesenswert ist) / Die Gerbung mit Zelluloseextrakten, ebenfalls von Pollak bearbeitet.

Das Buch wäre unvollständig, wenn nicht auch die Gerbung mit Aluminiumsalzen (Bearbeiter: Th. Seiz-Berlin), mit Eisensalzen (Bearbeiter: Mensing und Mecke) und mit anderen Mineralstoffen als Chrom, Aluminium und Eisen (Bearbeiter: H. Loewe, Ludwigshafen) behandelt wäre. Ein sehr sorgfältiger Auszug aus der Patentliteratur und ein nach drei Einteilungsprinzipien aufgestelltes Register (Autoren-, Sach- und Patentnummer-Verzeichnis) vervollständigen den wertvollen Band. Kurt Wolf (Darmstadt).

Gefriertaschenbuch. 2. Auflage. 153 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (Berlin 1940, VDI-Verlag.) Preis brosch. RM 2.—, für Mitglieder RM 1.80.

Das vom Verein Deutscher Ingenieure unter Mithilfe bekannter Fachgelehrter, wie Prof. Plank, Dr. Heiss-Karlsruhe, verfaßte Gefriertaschenbuch gibt einen Querschnitt über den augenblicklichen technischen Stand der Gefrierkette. Insbesondere wird über die Bauarten der Gefrierapparate, über Transportkühlung und die Verpackung von Gefrierdauerwaren berichtet und schließlich über die Herstellung von gefrorenen Lebensmitteln, wie Fleisch, Fische, Eier, Obst und Gemüse, Süßmoste. Das kleine Buch füllt eine merkliche Lücke aus für alle diejenigen Kreise, die mit Gefrierdauerwaren zu tun haben, und alle diejenigen, die sich den großen Zukunftsmöglichkeiten schnellgefrorener Lebensmittel nicht verschließen wollen. Heiss (Karlsruhe).

Bulletin du Laboratoire de Plasmogenie. Tome I. 1932—1940. Von Prof. Dr. A. L. Herrera-Mexiko. 200 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. Ohne Preisangabe.

Der erste Band einer eigenartigen Zeitschrift ist im August dieses Jahres zum Abschluß gelangt: Seit 1932 erschien durchschnittlich jeden Monat ein Blatt mit etwa 20 Abbildungen, auf dessen Rückseite die Erläuterungen standen. Der mexikanische Forscher, Präsident einer „Société internationale de Plasmogénie", sucht der Entstehung des Lebens mit chemischen Laboratoriumsversuchen näherzukommen. Was an Polymerisationsprodukten, Niederschlägen usw. äußerlich einige Ähnlichkeiten mit Strukturen im Organisierten hat, wird abgebildet. Herrera glaubt, eine Sulfozyan-Theorie der Protoplasma-Entstehung aufstellen zu können.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Patent-Teil.

Neuere Patente über synthetische organische Pflanzenschutzmittel.

Von Dr.-Ing. Bruno Waeser (Strausberg bei Berlin).

(Eingegangen am 5. Dezember 1940)

Nachdem meine Berichte[1]) über anorganische Pflanzenschutzmittel sowie über Spurelemente in Düngemitteln weit über den eigentlichen Leserkreis d. Zeitschr. hinaus so erfreulich nachhaltigem Beifall begegnet sind, wird hierunter der Versuch unternommen, auch die organischen Pflanzenschutzmittel mit in die Betrachtungen einzubeziehen. Das angeschnittene Gebiet steht im Brennpunkt des Interesses, weil immerhin Aussicht vorhanden ist, die für den Menschen nicht ungefährlichen Kalzium- und Bleiarseniate durch gleich wirksame, aber für Menschen und Haustiere ungiftige sowie für die Pflanzen selbst unschädliche organische Präparate zu ersetzen. Das Ziel, ein einheitliches Mittel solcher Art ausfindig zu machen, das gleichmäßig gegen Wein- und Obstbauschädlinge, gegen Kornkäfer, gegen Forstinsekten sowie gegen Ackerbau- und Vorratsschädlinge eingesetzt werden kann, ist noch keineswegs erreicht, aber es zeichnen sich immerhin Wege ab, deren Weiterverfolgung doch zukünftige Erfolge erhoffen läßt. Für den Kolloidchemiker bleibt beachtlich, daß nicht allein den Problemen des Aufbaues der organischen Schädlingsmittel, sondern auch jenen ihrer Feinstverteilung bzw. ihrer Kombinierung mit geeigneten Zusätzen bzw. ihrer sehr innigen Emulgierung erhöhte Bedeutung zukommt. Läßt man die in einer späteren Arbeit gesondert zu betrachtenden Nikotin-, Pyrethrum-, Derris (Rotenon)-, Quassia- und Meerzwiebelpräparate mit Ausnahme einiger Übergänge völlig außer Betracht und berücksichtigt unter den sehr zahlreichen Petroleum-Mitteln im wesentlichen nur diejenigen, die neben Mineralöl-Kohlenwasserstoffen noch andere organische Verbindungen enthalten, dann bleiben zwischen 1932/1933 und Ende 1940 doch weit über 1100 Arbeiten und Patente zu berücksichtigen. Davon entfallen auf halogenhaltige Körper 185 Arbeiten sowie Patente, während die Mineralöl-Kohlenwasserstoffe in obigem Umfang mit 151, die geschwefelten Substanzen mit 130, die organischen Metallverbindungen mit 117 und endlich die Nitro-/Amino-Derivate mit 112 beteiligt sind.

Der Verfasser hat gehofft, auf Grund dieser angezogenen Veröffentlichungen, der sonstigen zusammenfassenden Beiträge (s. u.) und seiner eigenen jahrelangen Untersuchungen zu einer Systematik zu kommen, die mit wenigstens einiger Aussicht auf Wahrscheinlichkeit von vornherein zu sagen erlaubt, welche Klasse von organischen Verbindungen auf Schädlingswirksamkeit rückschließen läßt. Sein Wunsch ist im wesentlichen unerfüllt geblieben. Gewiß scheinen den (OH)-, Nitro- bzw. Aminogruppen,

[1]) Kolloid-Z. **87**, 105ff. (1939); **90**, 251ff.; **91**, 97ff.; **91**, 207ff. (1940).

ydrierten Kohlenwasserstoffen, den Halogenen Reihenfolge F, J, Br und Cl, dem Schwefel als --, Merkaptan-, Thiokarbamat-, Thiuram-, Thia- Thiazol-, Xanthogen- oder Sulfosäurerest oder Aldehyd- bzw. Ketongruppen oder manchen n spezifische Wirksamkeiten zuzukommen, gewiß en sich auch aliphatische, aromatische und zyklische Verbindungen oder gewisse Stellungen ggförmigen Kernen oder bestimmte aliphatische n oder Körper mit niedrigen bzw. hohen Molekülhten durch charakteristische Eigenarten auszunen, aber feste Regeln haben sich bisher nicht cken lassen. Ob solche in zwingender Form über- gelten, muß im Augenblick als zumindest zweifelt bezeichnet werden, weil die einzelnen Schädauf die jeweiligen Präparate so verschieden annen, daß z. B. ein in einem Falle 100proz. tödGift im anderen Fall völlig harmlos sein kann, weil ferner Aktivatoren, Emulgatoren, Verschnittl sowie Köderstoffe oft entscheidend mitbestimsind. Es ist schließlich, wie nochmals unterten sei, nicht gleichgültig, ob eine und dieselbe anz in amorpher, kristalloider oder kolloider vorliegt.

Obgleich die einschlägige Buchliteratur[2]) recht

) Lentz, Gassner, Schädlingsbekämpfung mit giftigen Stoffen, Heft 2 „Äthylenoxyd" (Berlin ; Fey, Kleines Wörterbuch der Ungeziefer . . . mpfung (Eberswalde—Berlin 1934); Ludwigs, midt, Die Krankheiten und Schädlinge der Gepflanzen . . . (Frankfurt a. d. O.—Berlin 1935); charowa, Das Anabasin und seine Anwendung Bekämpfung der landwirtschaftlichen Schädlinge .] (Moskau 1935); Die Einwirkung von Infekti- auf Pflanzen [russ.] (Leningrad 1935); Peters, nie und Toxikologie der Schädlingsbekämpfung ttgart 1936); Boldyrew, Buchheim, Popow, vsdary, Swiridenko, Tupikow, Die Grund- der Bekämpfung von Schädlingen und Krankm der landwirtschaftlichen Pflanzen, Teile I/II .] (Moskau 1936); Martin, The scientific prinss of plant protection (New York—London 1936) ufl.]; Mechanismus der Wirkung von Infekti- [russ.] (Leningrad—Moskau 1936); Pape, Die is der Bekämpfung von Krankheiten und Schädrn der Zierpflanzen (Berlin 1936); Wilkow, ogradow, Die Schädlinge und Krankheiten der kulturen und ihre Bekämpfung [russ.] (Rostow 1936) [2. Aufl.]; Desinfektion und Desinfektion Böden [russ.] (Moskau 1936); Die wichtigsten dlinge und Krankheiten von landwirtschaftlichen uren in der SSSR. [russ.] (Leningrad 1936); teriologische Methoden der Schädlingsbekämpin der Landwirtschaft [russ.] (Leningrad 1936); no-mineralische Düngemittel [russ.] (Leningrad); Vogt, Die chemischen Pflanzenschutzmittel pzig 1936); Loewel, Die Obstbaumspritzung ttgart 1937); Grisch, Bandi, Pflanzenkunde Pflanzenkrankheiten (Frauenfeld 1937); Wil-, Andrejew, Schädlinge und Krankheiten an nüsekulturen [russ.] (Rosotisdat 1938); Brjan-, Dobrosrakow, Schutz der Pflanzen vor dlingen und Krankheiten [russ.] (Moskau—Lenin- 1939); Frickhinger, Leitfaden der Schädlingsmpfung (Stuttgart 1939); Lüstner, Krankheiten Feinde der Obstbäume, Beerensträucher . . . ttgart 1939); Jefimow, Kasass, Insektizide Fungizide [russ.] (Moskau 1940).

ausgedehnt ist und viele Einzelangaben enthält, geht sie auf das hier in Rede stehende Sondergebiet im schlüssigen Zusammenhang kaum ein. Campbell, Sullivan, Smith und Haller[3]) haben 68 organische Verbindungen (meist Schwefelderivate) auf ihre Wirksamkeit gegen Stechmückenlarven untersucht; am besten haben sich Diphenylenoxyd, Diphenylensulfid und einige Thioäther bewährt. Barnes[4]) erwähnt gewisse Zusammenhänge zwischen systematischer Düngung und Schädlingsfestigkeit. Auf der Suche nach Arsenersatzmitteln sind von Ginsburg und Granett[5]) (1934) 74 organische Substanzen auf ihr Verhalten gegen Fraßinsekten geprüft worden. Pentachlorphenol, Chinchonin, Nikotintannat und Diphenylguanidin waren gegen Mottenlarven hochwirksam; Methoxychinolin, Isochinolin und o-Nitroanisol wirkten abwehrend; Pentachlorphenol schädigt in wirksamer Konzentration die Wirtspflanzen sehr. Gersdorff[6]) macht den Versuch einer Systematik, indem er Giftigkeit und Zeit in Beziehungen zueinander bringt. In ähnlichem Zusammenhang verbreiten sich Hansberry und Richardson[7]) über die Technik einer einwandfreien Untersuchungsmethode zur Feststellung des Wirkungsgrades von Mitteln gegen Apfelmotten. In einem systematischen Bericht über Bleiarseniatersatzmittel unterstreicht Vinson[8]) die Erscheinung der Jahresschwankungen, während sich Kagy[9]) über die Bedeutung einer guten Vergleichsmethode für die Systematik verbreitet, die nach Gile[10]) auch der Rolle der Bodenkolloide für die Giftwirkung Rechnung zu tragen hat. Ginsburg und Cavalitto[11]) haben über die Beziehungen zwischen der Molekularstruktur und der Giftigkeit organischer Arsenersatzmittel gegenüber Seidenraupen (Bombyx mori) gearbeitet. Von 121 als Fraßgifte geprüften, wasserunlöslichen organischen Verbindungen ergaben nur 26 brauchbare Werte und nur 7 von ihnen Mortalitäten von 55—100 Proz.; die genannten Autoren folgern aus ihren Versuchen, daß nur solche Körper Aussichten auf gute Erfolge bieten, die Amino- und Thiogruppen im Molekül enthalten. Varley[12]) richtet seine Bemühungen auf Bestimmung des Phenolkoeffizienten, um damit Vergleichswerte für die germizide Kraft von Ölspritzmitteln zu erhalten. Trappmann[13]) hat die Methoden zur Prüfung von Pflanzen-

---

[3]) Campbell, Sullivan, Smith und Haller, J. econ. Entomol. **27**, 1176 (1934); vgl. die folgenden Fußnoten bis 23, ferner 32, 48, 56, 70—72, 95.

[4]) Barnes, Ann. appl. Biol. **22**, 259 (1935).

[5]) Ginsburg und Granett, J. econ. Entomol. **28**, 292 (1935).

[6]) Gersdorff, J. agric. Res. **50**, 881 (1935).

[7]) Hansberry und Richardson, Jowa State Coll. J. Sci. **10**, 27 (1935).

[8]) Vinson, J. econ. Entomol. **29**, 655 (1936).

[9]) Kagy, J. econ. Entomol. **29**, 393 (1936).

[10]) Gile, J. agric. Res. **52**, 477 (1936).

[11]) Ginsburg und Cavallito, J. econ. Entomol. **29**, 856 (1936).

[12]) Varley, Soap **13**, 90, 107 (1937).

[13]) Trappmann, Methoden zur Prüfung von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln (Berlin-Dahlem 1937).

und Vorratsschutzmitteln im Zusammenhang besprochen.

Die ausführliche Monographie von Guy[14]) sei wegen ihrer, gerade in vorliegendem Zusammenhang erheblichen Bedeutung eingehender gewürdigt, weil in ihr mehr als 1000 organische Verbindungen berücksichtigt werden, die im Verlaufe von $3^1/_2$ Jahren untersucht worden sind (gegen den mexikanischen Bohnenkäfer, den Kolorado-Kartoffelkäfer und den Japankäfer Popillia japonica). Etwa 800 sind echte Magengifte, unter denen die Phosphoniumverbindungen, gewisse Chrom-Thiozyanate, die Thiazine, die Thiuramsulfide und die Thiokarbamate besonders hervorragen. Guy setzt den Tödlichkeitsfaktor von Bleiarseniat gleich 100 Proz. und findet z. B. für die als Stäubemittel (1 : 10 bis 1 : 40 mit Talkum) angewandten Methyl(äthyl)triphenylphosphoniumjodide(chloride) gleiche Toxität; ihr Nachteil ist die zu teure Fabrikation. Prototyp 100proz. wirksamer, aber lichtzersetzlicher Chromverbindungen ist das Reinecke-Salz, das durch Zusammenschmelzen von Rhodanammonium mit Ammoniumdichromat bei 150° entsteht und in dem das Ammoniak gegen Piperidin, Guanidin usw. ausgetauscht sein kann (Staub- und Spritzmittel und auch gemeinsam mit Bordeaux-Brühe, Kalk, Schwefel verschiedener Formen usw.). Unter den Thiazinen steht das Phenothiazin [Thiodiphenylamin[15])] im Vordergrund des Interesses, obwohl es schlechte Netzbarkeit und Lichtinstabilität aufweist (Zusätze Hydrochinon, β-Naphthol usw.). Tetraalkylthiuramsulfide und ähnliche Körper sind namentlich als Stäubemittel dem Bleiarseniat deutlich überlegen. Die Thiokarbamate werden als noch in der Entwicklung begriffen bezeichnet. Für die Bedeutung, die den oberflächenaktiven Trägern (Talkum) bei der Feinstverteilung der staubförmigen Präparate zukommt, spricht in vielen Versuchsreihen der Umstand, daß die Wirksamkeit häufig selbst bei Verdünnungen 1 : 10 noch 100 Proz. erreicht. Es darf daher als sicher gelten, daß auf diesem Gebiet noch wichtige Fortschritte zu erwarten sein dürften. Eine auszugsweise Besprechung der Arbeit von Guy findet sich auch bei Fischer[16]).

Richardson und Seiferle[17]) haben 110 anorganische und organische Verbindungen gegen Heuschrecken geprüft; Arsanilsäure zeigte 77 Proz. Sterblichkeit, Kristallviolett und Diphenyl waren nur schwach giftig (15—20 Proz.). Peters[18]) berichtet über Standard-Untersuchungs-Methoden zur Eignungsprüfung und Petch[19]) über Wertbestimmung von Obstbaumspritzmitteln. Auch Whitmire[20]) verbreitet sich über Prüfmethoden für die relative Tötungskraft von Schädlingsmitteln. Nach Gunderson[21]) wird die Toxizität durch geringe Mengen an sich wirkungsschwacher Äther (zu Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff oder Äthylazetat) erhöht. Eine Arbeit von Jaretzky und Janecke[22]) bezieht sich auf die biologische Wertbestimmung von Insektiziden.

Daß die Stellung der Hydroxylgruppe am Benzolkern von entscheidendem Einfluß auf den Grad der Giftigkeit sein kann, haben Walker und Link[23]) nachgewiesen. Bei 22 Phenolverbindungen zeigte sich, daß die Giftigkeit für (OH) in Ortho-Stellung mit dem Molekulargewicht steigt (Phenol, Brenzkatechin, Pyrogallol), während sie umgekehrt für die Para-Stellung mit dem Molekulargewicht fällt (Phenol, Resorzin, Phlorogluzin). Einem in etwas ähnlichen Gedanken begegnet man im USA. P. 2054062/1935 der Winthrop Chemical Co. Inc. (Bonrath, Urbschat); bei Oxyphenylhydrazin-Saatgutbeizen soll danach die Oxygruppe zweckmäßig in Ortho- oder Para-Stellung zur Hydrazingruppe stehen.

Um den Überblick über die Vielzahl der Patente und Arbeiten wenigstens äußerlich zu erleichtern, wird hierunter so verfahren, daß das gesamte Gebiet bei unvermeidlichen Überschneidungen in die Hauptabschnitte

A. Organische Verbindungen im allgemeinen,
B. Mineralöl-Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate,
C. Halogenhaltige organische Verbindungen,
D. Schwefelhaltige organische Verbindungen,
E. Nitro-, Amino- und verwandte Derivate,
F. Metallverbindungen organischer Gruppen,
G. Metalloidverbindungen organischer Gruppen,
H. Verschiedenes

unterteilt ist. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Trennung keine scharfe sein kann, so daß es sich, wenn man beispielsweise eine Substanz unter C vermutet, empfiehlt, auch unter A zu suchen. Fehlerlose Vollständigkeit ist nicht angestrebt, aber die wesentlichsten Stoffgruppen dürften sämtlich in chronologisch-sachlicher Anordnung erfaßt sein.

A. Organische Verbindungen im allgemeinen.

Schlichter[24]) empfiehlt Chinosol zur Pflanzenkonservierung. Ein Holzwurmmittel von Petersen besteht aus oxychinolinsulfosaurem Kalium neben Leinöl und Schwefelkohlenstoff (DRP. 534506/1930). Die Soc. Anon. La Quinoléine et ses Dérivés schlägt zur Bodensterilisation usw. 8-Oxychinolin vor (Franz. P. 796863/1935; Belg. P. 413275, 413733/1936; Franz. P. 817081/1936).

Die Röhm & Haas Co. (Peet) beschreibt Insektizide aus Äthylenglykol-Chlorazetaten od. dgl. (USA. P. 1816441/1927). Schwefeldioxyd gelöst in Glykol, Zyklohexanon, Trichloräthylen od. dgl. verwendet die I. G. mit Wesenberg und Schranz (DRP. 540563/1928). Die Gesellschaft Le Fly Tox

[14]) Guy, Bulletin Nr. 206, Febr. 1937, University of Delaware Agricultural Experiment Station (Newark, Del.); vgl. Fußnoten 71, 78 (15).

[15]) Siehe unter Schwefelderivaten und Sorauer, Hdb. der Pflanzenkrankheiten Bd. VI (1./2. Lieferung), 333ff.; J. econ. Entomol. **27**, 1176 (1934); **28**, 727 (1935); **29**, 313 (1936); Contrib. Boyce-Thompson Inst. **7**, 499 (1935); U. S. Dep. agr. Bur. Ent. E. 399 (1937); vgl. Fußnote 78 (14, 71), 95.

[16]) Fischer, Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienst **18**, 4 (1938).

[17]) Richardson und Seiferle, J. agric. Res. **57**, 423 (1938).

[18]) Peters, Chemiker-Ztg. **63**, 41 (1939); Anz. Schädlingskunde **14**, 116 (1938).

[19]) Petch, Sci. Agric. **19**, 424 (1939).

[20]) Whitmire, Sanit. Chemicals **15**, 99 (1939).

[21]) Gunderson, Jowa State Coll. J. Sci. **14**, 39 (1939).

[22]) Jaretzky und Janecke, Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **278**, 34, 82, 156 (1940).

[23]) Walker und Link, Bot. Gaz. **96**, 468 (1935); vgl. ferner die Fußnoten ab 3, 32, 48, 56, 70—72, 95.

[24]) Schlichter, Umschau Wiss. Techn. **35**, 851 (1931).

Pyrethrum in Äthylenglykol (Brit. P. 369140/ Franz. P. 722325/1930). Eine Trockenbeize der (Steindorff, Rössner, Pfaff) besteht aus den nen Fungiziden, denen geringe Mengen Glyzerin, ol, Glykolmonoazetat, Diazetonalkohol usw. zuzt sind (DRP. 553436/1930 und Can. P. 333657/ der Winthrop Chemical Co. mit Steinf, Rössner und Pfaff). Nach DRP. 553210/ der Chem. Fabr. Ludwig Meyer (Wolff) Glykol oder Glyzerin als Extraktionsmittel für oside, Pflanzenstoffe usw. Das Österr. P. 137684/ der I. G. bezieht sich auf organische Schädlingsl mit Oxy-, Karboxy- bzw. Amidogruppen und glykoläther-Resten. Martin und Salmon[25]) hten allgemein über Glyzeridöle als Fungizide. Emulsoids Inc. (Knight, Swallen, Banr) baut ihre Insektizide aus mehrwertigen Alkoi (Glyzerin, Glykole) durch Teilverestern mit molekularen Fettsäuren (Öl-, Stearinsäure usw.) USA. P. 1949798/1932). Das Brit. P. 429615/ von der Lunevale Prod. Ltd., Leech und gibbon, hat sulfonierte Fettalkohole zum Gegenl. Nach dem Franz. P. 803187/1936 (Laborat. aragerm) werden Öle mit Cholin oder komplexen rn aus Phosphorsäure und Glyzeriden vereinigt. N. V. de Bataafsche Petrol. Mij. schlägt li- oder Erdalkalisalze von Sulfonsäuren sekunr oder tertiärer Alkohole mit 10–20 Kohlenstoffaen vor (Franz. P. 805750/1936). Die Gulf earch and Development Co. (Simanton) bet sich des Äthylen- oder Diäthylenglykolmonollätherazetats als Zusatzmittel zu Petroleumtthrum-Auszügen (USA. P. 2089766—767/1936). Standard Oil Co. (Voorhees) hat sich im .. P. 2096947/1934 ein Ölspritzmittel aus Petroi und 0,2—10 Proz. hochmolekularer Alkohole mit gstens 12 Kohlenstoffatomen (Cetyl-, Myrizylhol usw.) schützen lassen. Spritzbrühen von ane enthalten emulgierbare Glyzeride (USA. P. 1757, 2127526/1934). Ein Insektizid der Tide er Associated Oil Co. (Kaufmann) enthält en Triäthanolamin und Seifen höherer Fettsäuren äure) Glyzerin oder Glykol (USA. P. 2114125/). Dearborn verwendet gemäß dem USA. P. 7380/1937 Glyzeride gewisser Monokarbonsäuren kosnuß-, Leinöl usw.), Alkaliarseniate und Kupfere. Ein Mittel der Deutsche Hydrierwerke . (Schrauth) besteht aus wasserlöslichen Salzen nischer bzw. anorganischer Basen (z. B. Nikotin) Schwefelsäureestern höherer Alkohole, wie Dodekohol (DRP. 674883/1934). Dearborn erwärmt zeride langkettiger ungesättigtet Fettsäuren mit wefel auf 135—220° (USA. P. 2169793/1937). Die ay Base Corp. (O'Kane) vereinigt Glyzeride n Mais-, Kokosnußöl usw.) mit Mineralölen und htigen Lösungsmitteln, beispielsweise Chlorkohlenserstoffen (USA. P. 2172689/1936, 2172690/1937, . P. 507902, 510004/1937). Orelup schlägt ge- USA. P. 2190673/1937 Spritzlösungen aus kosnußfettsäuren und Polyäthylenglykolen vor A. P. 2190673/1937). Hochmolekulare Alkohole den auch vom Holl. P. 49154/1936 in den Vorderd gestellt.

Unter den Aldehyden steht natürlich der Formehyd mit seinen Derivaten im Brennpunkte des eresses. So benutzt die Chem. Fabr. Ludwig Meyer (Molz) Paraformaldehyd als Weinstockschädlingsmittel (Franz. P. 709010/1930); Formaldehyd und Polymere sind nach Molz gegen Pilzbefall hochwirksam (DRP. 541955/1929, 543247/1930); Paraformaldehyd oder Polyoxymethylene dienen als Verstäubungspulver zur Bekämpfung der „Schütte" bei Nadelhölzern (Molz: DRP. 581603/1932). Ein Ungeziefermittel von Hess enthält nach Österr. P. 135144/1932 Formaldehyd, Methanol und Trichloräthylen, während die J. D. Riedel-E. de Haën A. G. (Hess) ein Gemisch aus 94proz. Alkohol, 30proz. Formaldehydlösung und Chlormethyl empfiehlt (DRP. 587747/1931). Fungizide und Insektizide von Chaffette enthalten Öle neben Formaldehydlösungen (Franz. P. 755446/1932). Als Holzschutzmittel schlagen Truffaut und Pastac Mischungen aus Formaldehyd bzw. Polymeren mit Sulfosalzen organischer, hochmolekularer Körper, wie Alkylnaphthalinsulfonate, vor (Franz. P. 748647/1932). Nach dem Norweg. P. 55036/1933 von Christiansen empfiehlt sich eine Mischung aus Formalin und Ammoniakwasser als Spritzmittel für Fruchtbäume. Die I. G. (Steindorff, Pfaff, Staudermann) benutzt gemäß DRP. 624899/1932 Aldehyde der Fettreihe mit mehr als 5 Kohlenstoff-Atomen, z. B. Dodezyl- oder Stearylaldehyd. Gropengiesser verwendet Krotonaldehyd (Franz. P. 796103/1935). Die Tobacco By-Products and Chem. Corp. (Moore) läßt gemäß USA. P. 2041298/1932 Alkaloide (Nikotin) mit Dioxybenzolen (Resorzin, Pyrogallol usw.) und Aldehyden (Formaldehyd) reagieren. Die Soc. Anon. des Etablissem. Nifo empfiehlt Äthylaldehyd als Mittel gegen Kornkäfer (Franz. P. 785049/1935). Metaldehyd[26]) hat sich, wie aus dem Schweiz. P. 188246/1936, den Franz. P. 832877/1937, 833353/1938, dem Belg. P. 426912/1938 und den Brit. P. 498498/1937, 500601/1937 hervorgeht, insbesondere als Mittel gegen Schnecken gut bewährt. Für gleiche Zwecke bringt die Soc. Anon. Labor. Sauter auch Azet-, Propion-, Butyryl-Aldehyd usw. in Vorschlag (Franz. P. 817498/1937). Remensnyder setzt sich für Harnstoff-Formaldehyd-Fungizide ein (USA. P. 2110943/1935). Auch gegen Forstschädlinge und Weichtiere ist Trioxymethylen oder Metaldehyd wirksam (Etablissem. Léonard-Lille S. A., Franz. P. 827518 und Zusatz 48813, beide 1937). Lukasch[27]) berichtet allgemein über Formalin. Die Scheideanstalt stellt nach dem Belg. P. 426053/1928 Formaldehyd-Emulsionen her, denen de Boer noch Schwefelkohlenstoff zusetzt (Holl. P. 46874/1935). Ein Mittel von Turnbow enthält Formaldehyd neben Kasein und Nikotin (USA. P. 2175980/1935). Berkman, Woloschinar und Gurdshi erzeugen Saatgutbeizen aus Zink-, Quecksilber- oder Eisensalzen von sulfoniertem Rohanthrazen und Anthrazen- oder Schweröl-Kondensationsprodukten mit Formaldehyd oder Chlorschwefel (Russ. P. 55849/1936). Die Schädlingsmittel der Tannin Corp. (Shelton) bestehen aus Nikotin und einem aus Formaldehyd und Tannin gewonnenen Harz (USA. P. 2200582/1938). Die Scheideanstalt (Schmäche) emulgiert nach DRP. 696345/1937 Schwefelkohlenstoff in 40proz. Formaldehydlösung.

Azeton oder Diazetonalkohol bildet neben Rotenon den wesentlichen Bestandteil eines Schäd-

[25]) Martin und Salmon, J. agric. Sci. **23**, 228 33).

[26]) Guillaume, Bull. Sci. pharmacol. **45**, LVII (1938).

[27]) Lukasch, Flachs und Hanf [russ.] **15**, 27 (1938).

lingsmittels nach USA. P. 1928968/1930 von Government and the People of the USA. (Jones). In geschlossenen Räumen verwendet die I. G. (Brodersen, Quaedvlieg) Azeton, Azetaldehyd und Äther mit Magnesiumbromid oder Methylal mit Chlorkalzium (DRP. 625865/1933). Die Kilgore Development Corp. benutzt β-Diketone (USA. P. 2107298/1934). Nach Angaben von Weck im Franz.P. 844978/1938 kommt Azeton auch als Schneckenmittel in Frage.

Organische Farbstoffe, denen wir auch in späteren Abschnitten, z. B. zur Kennzeichnung[28]) von Schädlingsmitteln begegnen werden, dienen gemäß Schweiz. P. 148392/1930 (Soc. Anon. Etablissem. et Laborat. Georges Truffaut) zur Erniedrigung der Oberflächenspannung von Wasser bei der Schädlingsbekämpfung oder sie werden nach dem Österr. P. 130651/1930 mit Aminen der Fettreihe gemischt.

Obgleich in erster Linie mit im Kampf gegen tierische Schädlinge, zum Durchgasen von Wohnräumen, Fabriken usw. eingesetzt, seien auch dem Gebiet der Alkylenoxyde[29]) einige Ausführungen gewidmet, weil diese auch in den hier interessierenden Zweigen der Bekämpfung von Schädlingen der Pflanzen und ihrer Früchte eine nicht unerhebliche Rolle spielen. Die Th. Goldschmidt A. G. schlägt Gemische aus Äthylenoxyd und Kohlensäure vor (DRP. 514775, 543307/1930), denen unter Umständen noch Formaldehyd zugesetzt werden soll (DRP. 552034/1930), oder sie verwendet sonstige Alkylenoxyde (DRP. 569465, 568591/1930, Can. P. 301686/1929: Schrader, Bossert). Auch die I. G. hat sich Äthylenoxyd in bestimmten Ansätzen bzw. Gemischen (DRP. 556913, 556914/1928) bzw. allgemein Alkylenoxyde schützen lassen (Brodersen, Quaedvlieg: Franz. P. 767044/1933, Austr. P. 15347/1933); sie setzt auch Verbindungen mit Oxy-, Sulfhydroxyl-, Karboxy-, Amino- oder Amidogruppen und 1—12 Moleküle Alkylenoxyd miteinander um und gelangt auf diese Weise, z. B. aus Dodezylalkohol und Äthylenoxyd zu wirksamen Insektiziden (Österr. P. 152308/1936, Dän. P. 54491/1936). Einige weitere Patente sind allgemeiner Art (USA. P. 1954395/1932; Franz.P. 787776/1935) oder sie betreffen, wie die DRP. 618476/1933, 619412/1934, 632152/1934 der Miag, Mühlenbau und Industrie A. G. bzw. das DRP. 628384/1930 der Fahlberg-List A. G. (Memminger), apparative Einrichtungen zum Vergasen von Schädlingsmitteln. Das USA. P. 2024027/1931 von Government and the People of the USA. (Cotton, Young) erstreckt sich auf Vergasungsmittel aus fester Kohlensäure mit Äthylenoxyd, Methylchlorazetat, Chlorpikrin od. dgl. Auch die Union Carbide and Carbon Corp. (Schrader, Bossert) hat sich Vergasungsmittel aus flüssiger Kohlensäure mit Äthylen- oder Propylenoxyd schützen lassen (USA. P. 2037439/1929). Das Franz. P. 800582/1936 der Aceta G. m. b. H. bezieht sich auf Mittel aus Alkylenoxyden [Butadienoxyd, Epichlorhydrin, Diäthylalkyleniminiumhalogenide usw.], um Wolle, Seide od. dgl. zu schützen. Im USA. P. 2180744/1936 der Carbide und Carbon Chemicals Corp. Maxcy) sind Gemische aus Äthylenoxyd und Äthylendichlorid beschrieben.

Die C. H. Boehringer Sohn A. G. hat sich im Franz. P. 716890/1931 sowie den Brit. P. 378088/1931, 378095/1931 hydroaromatische γ-Laktone (z. B. α-Zyklohexanol-1-Buttersäuremethylester) schützen lassen. Die Saccharinfabrik A. G. vorm. Fahlberg, List & Co. gelangt dadurch zu hochfungiziden Trockenbeizmitteln, daß sie hydroaromatische Stoffe als Seifen (Tetrahydronaphthalinharzseife) mittels Vaselin auf Trockenbeizmittel (Gemisch von Zyanmerkurikresolnatrium und Kupferkarbonat) aufzieht (DRP. 555064/1930). Fliegenmittel der I. G. bestehen nach DRP. 555117, 556507/1930 aus Salizylsäureamylester, Diphenyläther, Methylzyklohexylmethylanilin in hydriertem Petroleum oder aus Dizyklohexylaminen (Pfaff, Erlenbach, Lehmann, DRP. 564923/1931; und Internat. Hydrogenation Patents Co., Pfaff, Dunkel, Can. P. 345383/1931) in Petroleum. Die Dow Chemical Co. (Britton, Mills) stellt Schädlingsmittel aus 1-Oxy-2,4-dinitro-6-zyklohexylbenzol her (USA. P. 1880404/1930). Ein Insektizid der Winthrop Chem. Co. Inc. (Wesenberg) besteht aus Zyklohexanon oder Tetrahydronaphthalin mit substituierten Äthern (Can. P. 306407/1929). Das USA. P. 1894604/1931 der Standard Oil Co. (Voorhees) hat Polymethylenphthalate (z. B. Propylzyklohexylphthalat) zum Gegenstand, während im USA. P. 2066184/1932 der Standard Oil Development Co. (Mikeska) u. a. die Behandlung von hydrierten Petroleumölen mit SO_2, Phenol, Anilin oder Furfurol beansprucht wird. Das Franz. P. 782774/1934 von Korn stellt Mischungen aus hydrierten Naphthalinen (Dihydronaphthalin) und Tetrabromäthan unter Schutz. Das Franz. P. 792251/1935 der International Hydrogenation Patents Co. Ltd. bezieht sich allgemein auf hydrierte Erdöle. Im USA. P. 2101587/35 der Du Pont-Gruppe (Levine, Mc Allister) werden Insektizide aus Zyklohexanoxyden beschrieben. Die Deutsche Hydrierwerke A. G. (Neu) will teils Gemische aus Pyrethrum und zyklischen Ketonen, hydrierten Naphthalinen od. dgl. bzw. teils zykloaliphatische Oxyde verwenden (DRP. 665216/1935, USA. P. 2124400/1935). Als Vorratsschädlings-Gegenmittel empfiehlt die Schering A. G (Schotte, Görnitz) hydrierte Benzole und besonders Zyklohexan (DRP. 694421/1935).

Interessant ist ein Vorschlag der I. G. mit Rötger, demzufolge ein Gemisch aus Ammoniak und Azetylen bei 320° über Kadmium auf Silikagel geleitet werden soll (DRP. 541655/1928); es bilden sich 80 Proz. Pyridin-Basen neben Nitriten und wenig Rhodanammonium, die gemeinsam als Schädlingsmittel dienen. De Wiczwinszky will Hydrierungsprodukte von Pyridin (Piperidin) mit Petroleum und Xylol kombinieren (Brit. P. 388006/1931). Nach ihrem umfassenden Franz. P. 728809/1931 bekämpft die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel Pflanzenkrankheiten durch Körper vom Typ des Oleoyloxyäthylpyridiniumchlorids. Die Deutsche Hydrierwerke A. G. setzt sich für Derivate aus Piperidinen und aliphatischen/zykloaliphatischen Halogenalkylen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen (DRP. 580032/1932) oder für solche aus Pyridin od. dgl. und Naphthenyläthern der Äthylsulfosäure ein (Brit. P. 463544/1935). Ein Insektizid der Tobacco By-Products and Chemical Corp. (Arnold) läßt sich aus Anabasis-Alkaloiden[30]) [β-Pyridyl-

[28]) Kwizda, Schweiz. P. 186469/1935.

[29]) Chem. Fabrik **7**, 388 (1934); Werkstattstechn. u. Werksleiter **30**, 336 (1936); Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **137**, 367 (1938).

[30]) Richardson, Craig, Hansberry, l-β-Pyridyl-α-Piperidin, J. econ. Entomol. **29**, 850 (1936).

kdin] und Tanninsäure erzielen (USA. P. 55/1932), während Gorjainow Anabasin in Schwefelsäure verwenden will (Russ. P. 31185/ Die Scheideanstalt (Schulenburg) kon- Pyridinbasen mittels Kaliumhydrid (120°) atriumsuperoxyd (175°) oder Natriumamid 588041/1931, 626671/1931). Jones vereinigt mit Rotenon (USA. P. 1957429/1930). Das 489027/1936 von Higgins ist in vorliegendem menhang von besonderem Interesse, weil es eibt, stark adsorbierend wirkende Filtermittel ei nicht über 60° mit H_2SO_4 behandelte Kohle) ssungen organischer Stickstoffbasen (Nikotin, , Anilin, Methylenguanidin, Pentamethylen-, Bruzin, Strychnin, Tropin, Atropin, Chinin ren Salze) so lange zu imprägnieren, wie basen- ösung abläuft; die so gewonnene Kohle ist ein rtiges Schädlingsmittel.

rganische Säuren, ihre Ester, Salze und te bilden vielfach Gegenstand des Patent- tums. Nach Angaben der I. G. bestehen ins- ere Fliegenvertilgungsmittel aus Petroleum und der Benzoesäure (Chlorbenzoesäure, lsäure usw.), wie 2-Methoxy-5-chlorbenzoe- nylester, denen unter Umständen noch sulfo- Benzole, Naphthaline, Ölsäureäthansulfosäure- od. dgl. zugesetzt werden können (Österr. P. /1930; Franz. P. 726111/1931; Pfaff, Erlen- DRP. 610409/1929, 616770/1930; Stein- Pfaff: DRP. 638400/1930). Mit diesen Vor- en sind diejenigen der Winthrop Chemical Pfaff, Erlenbach, USA. P. 1974689/1931, . 334775/1931: 2-Methoxy-1-benzoesäurephe- er) und der Internat. Hydrogenation ts Co. (Pfaff, Dunkel, Can. P. 345383/1931: rtes Mineralöl, Siedep. 100—300°, Dichte bei 0,75—0,85, und Salizylsäurephenylester) ver- . Die N. V. Lijm-en Gelatinefabriek Delft ndet als Zusatz zu Emulsionen fetter Öle (Ri- l) in Pottaschelösung Benzoe- oder Salizylsäure . P. 18615/1934). Die Standard Oil Co. emp- z. B. Benzylsalizylat (Cleveland, USA. P. 55/1932). Azetylsalizylsäure dient nach ffrey zum Frischhalten von Schnittblumen P. 404377/1934; Franz. P. 776366/1934). Die nous Products and Chemical Co. Inc. son) schlägt Salizylsäurederivate, wie p-Sekun- ptylsalizylsäure als Fungizid vor (USA. P. 85/1931). Ein Dialkylphthalat mit Natrium- ist nach O'Kane hochwirksam (USA. P. 264/1931). Essig kann man nach Köck[31]) als utbeize benutzen. Dem Natriumchlorat-Un- mittel der Chipman Chemical Co. wird gemäß P. 507514/1938 noch essigsaures Natrium hinzu- t. Read[32]) hat eine interessante Studie über die gkeit einiger organischer Dämpfe gegen die rote milbe veröffentlicht. Mit Ausnahme von ylformiat nimmt bei aliphatischen Alkoholen und Formiaten die Giftigkeit mit zunehmender veigung der Kette (am meisten bei Verzweigung -Stellung zur OH- oder COOH-Gruppe) ab, gen grundsätzlich mit steigender Molekülgröße ie normalen Körper sind giftiger als die Isomeren; ylformiat ist am giftigsten. Die I. G. beschreibt Schädlingsmittel aus Additionsverbindungen von Methylformiat usw. mit wasserfreiem Chlormagnesium Chlorkalzium, Titantetrachlorid, Borfluorid oder Antimonchlorid, die sich beim Übergießen mit Wasser unter Teilverdampfung spalten (Brodersen, Quaedvlieg: DRP. 597557/1932, 641733/1933, Österr. P. 139131/1933; Ind. P. 20372/1933). Methyl- oder auch Äthylformiat dienen zur Trockenfruchtnachbehandlung (Austr. P. 24703/1935) und zur Schädlingsbekämpfung (Franz. P. 813035/1936). Auch die Maleinsäure[33]) ist als Pflanzenschutzmittel wirksam. Abgesehen einmal davon, daß wir den Fetten und Fettsäuren (s. u. Oxydationsprodukte aliphatischer Kohlenwasserstoffe) in Verbindung mit irgendwelchen anderen Mitteln häufig als Emulgatoren begegnen, seien an dieser Stelle Patente der Emulsoids Inc. (Knight) über Butylrizinoleat od. dgl. als Insektizid erwähnt (USA. P. 1937969/1929, 1875466/1929). Ein Ungeziefermittel von Skaller (Schweiz. P. 169975/1933) setzt sich aus Schwefelkohlenstoff und Fettsäuren zusammen. Die I. G. baut nach den Jugoslaw. P. 12233, 12235/1935 Schädlingsmittel auf Derris- oder Pyrethrumgrundlage unter Zusatz von oxäthyliertem Rizinusöl, Glykolmonoäthyläther od. dgl. auf. Auch die American Cyanamid Co. (Wittwer, Beakes) gibt Pyrethrummitteln Fettsäurederivate organischer Basen zu (USA. P. 2071484/1933). Die α-Eleostearinsäure ist als Haftmittel bekannt (Mc Kinney: USA. P. 2104491/1937). Karayannis bringt als Insektizid Rizinusöl, Alkalisulforizinat, Naphthalinsulfosäure od. dgl. in Vorschlag (Brit. P. 480143/1937), während Lindstaedt ein Gemisch aus sulfonierten Fettsäuren (Rizinusöl, Ölsäure, Olivenöl) und Naphthensäuren empfiehlt (USA. P. 2110398/1934). Die Schering-Kahlbaum A. G. hat mit Schotte und Görnitz ein Schädlingsmittel auf Basis Kantharidin entwickelt (DRP. 653089/1934). Die Geigy Soc. Anon. setzt sich für Substanzen mit Tetrongruppen, wie Tetronkarbonsäurealkylester, ein (Franz. P. 817182/1937). Spiess & Sohn wollen undezylen- oder polyundezylensaures Nikotin verwenden (DRP. 656755/1933). Die Kilgore Development Co. bediente sich der ungesättigten Diketokarbonsäuren zur Rotenon-Extraktion (USA. P. 2149917/1936). Die California Fruit Growers Exchange (Wilson, Baier) mischt Alkaloide, wie Nikotin, Coniin usw. mit Pektinsäure oder Pektaten des Kalziums, Bariums usw. (USA. P. 2207185/1938, 2207694 1940). Traube beschreibt im DRP. 553611/1930 Präparate aus Latex und gallensauren Salzen (Natriumcholat usw.), die Hercules Glue Co (Lindstaedt) solche aus Nikotin und Alginsäure bzw. Koniinalginat (USA. P. 2007721—722/1930). Die Seifen sind nicht allein wichtige Emulgatoren, sondern sie üben auch an sich insektizide Wirkungen aus, wie u. a. aus dem Ital. P. 316306/1933 von Skaller (Schwefelkohlenstoff + Seife), der Arbeit von Bousquet, Salzberg und Dietz[34]) über Kontaktinsektizide aus Fettalkoholen (Stearylrhodanat) und Kaliumoleat, dem USA. P. 2056238/1934 der California Spray-Chem. Corp. (Volik) über Ansätze aus Kaliumoleatlösung, Kasein und Petroleumsulfonaten, dem Ital. P. 331507/1934 von Fasoli (Öle mit Pyridin-, Kresol-Seifen usw.), dem USA. P. 2173849/

[31]) Köck, Fortschr. d. Landwirtsch. **7**, 226 (1932).

[32]) Read, Ann. appl. Biol. **19**, 432 (1932); vgl. r Fußnote 3—23, 48, 56, 70—72, 95.

[33]) Copisarow, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**, 746 (1936).

[34]) Busquet, Salzberg und Dietz, Ind. Engng. Chem. **27**, 1342 (1935).

1937 der Lin-Tox Corp. (Lind) über Rotenon mit Seifen trocknender Ölfettsäuren und dem Ital. P. 308386/1932 (Cantelli) über Ammoniumseifen in Mineralölen hervorgeht.

Für ätherische Öle und verwandte Riechstoffe (z. B. als Mückenabwehrmittel) ist u. a. die Durchdringungskraft ein wichtiger Faktor, die jedoch nach Granett[35]) die überhaupt höchstmöglichsten Werte bei Zitronellöl, Zitronellol, Terpinylazetat, Butylsalizylat, Amylsalizylat, Äthylenglykol und Terpentinöl nicht erreicht. Es sind vorgeschlagen[36]) worden: Borneollösung (Naschold, DRP. 556932/1929), Thymol (Bickerton, Austr. P. 7927/1932, mit Benzoesäure in Petrolölen gegen Unkraut; Shepherd, Brit. P. 508407/1938, mit Salol), Kampfer (Koyama, Japan. P. 100477/1931, mit Chlornaphthalin oder p-Dichlorbenzol; Flaskett, Brit. P. 399898/1932, mit Terpentin; Ceruti, Ital. P. 297555/1931, in Petroleum; Honningstad, Brit. P. 490269/1937, Franz.P. 827894/1937), Zitronellöl (Sutter, Österr. P. 137685/1933, Anisöl und Kampfer), Eukalyptusöl (Gattoni, Duse, Ital. P. 287365/1930, Kampfer und Kresol; Doglioli, Ital. P. 295788/1931, mit Petroleum) sowie Lavendel (Verbist, Willems, Belg. P. 430143/1938, mit Naphtha). Eine Saatgutbeize von Firley besteht aus Terpentin[37]), Petroleum und Phenolseifenlösung (Tschech. P. 39425/1928). Auf Wasserflächen benutzt Dennewill Lockmittel aus Terpineol, Amylalkohol bzw. Eukalyptusöl (Schweiz. P. 168373/1933). Ein flüssiges Insektizid von der Camera Agrumaria und Sciacca enthält diejenigen Terpene, die bei der Konzentrierung von Fruchtessenzen (Zitronen, Orangen usw.) abfallen (Ital. P. 313434/1933). Feytaud und de Lapparent versetzen Kiefern- oder Terpentinöl mit alkalisulforizinaten (Franz. P. 808632/1936). Tateo vermischt Petroleum mit Naphthalin und Terpentin (Franz. P. 835743/1938). Die Dow Chemical Co. (Fletcher, Lynn, Smith) läßt Pinene (Terpentin) mit Diphenyloxyd über Katalysatoren bei 175—225° reagieren (USA. P. 2190656/1939). Devillez und Bontemps stellen Schädlingsmittel aus Terpilenoxyd und Tetrachlorkohlenstoff her (Belg. P. 434621/1939). Haring stellt substituierte Kondensationsprodukte ungesättigter aromatischer Oxysäuren besonders des Kumarins, wie Fluorbromkumarin, unter Schutz (DRP. 597613/1932). Die I. G. erzielt Insektenabwehrmittel aus Kumarin, Phthalsäureestern, Eukalyptusöl, Benzylbenzoesäureestern mit Magnesiumbromid, -sulfat usw. (Franz. P. 815972/1937, Brit. P. 473592/1936).

Squibb & Sons (Christiansen, Harris) ließen sich germizide Erzeugnisse aus Dialkylresorzinen (z. B. Methyl-n-amylresorzin) schützen (USA. P. 1897188/1932). Kresolseifenlösung mit Zusätzen verwenden Dehne & Co. mit der Orbono Gesellschaft zur Pilz- und Insektenvernichtung (Schweiz. P. 162389/1932). Kresolkalziumlösungen sind Saatgutbeizen (Bergström, Alexanderson: Schwed. P. 60110, 64545/1925). Amylkresol soll nach USA. P. 2082625/1934 von Upjohn Co. (Hart) als Germizid dienen. Auf dem Sondergebiet des Phenols liegen seitens der Dow Chemical Co. einige Beiträge vor, die sich auf Alkalitrichlorphenolate als Fungizide (Mills: USA. P. 1991329/1932), auf Triarylphosphate aus Phosphorchlorid und Phenolen (Bass: USA. P. 2071323/1935), auf alkylierte Phenole (Perkins: USA. P. 2125310/1936) sowie auf deren Oxyalkyläther, wie beispielsweise β-Oxyäthyläther des tertiären Butylphenols, erstrecken (Coleman, Zemba: USA. P. 2133972/1937). Das Belg. P. 405844/1934 der Schering-Kahlbaum A. G. bezieht sich allgemein auf Phenol-Saatgutbeizen, das USA. P. 2061593/1934 der National Aniline & Chemical Co. (Robinson) auf alkylierte Phenole (z. B. Zetylphenol), das Brit. P. 515386/1938 von Parke, Davis & Co. (Rawlius) auf angesäuerte, wässerige Lösungen von Phenolverbindungen unter Zusatz von wasserlöslichen Schwefelsäureestern eines Alkohols mit 8—10 oder mehr Kohlenstoffatomen und endlich das USA. P. 2189420/1939 der Monsanto Chemical Co. (Hockenyos) auf Additionsverbindungen von Zyklohexylaminen und monozyklischen Phenolen. Butyl-Phenylphenol-Natriumsulfonat dient nach Angaben von Pepper[38]) in Nikotin-Bentoniten als Netzmittel; o-Phenylphenol ist nach Schaffer und Tilley ein hochwertiges Schädlingsmittel (USA. P. 1950818/1929), das auch die Dow Chemical Co. mit Britton und Mills im USA. P. 1981214/1930 empfiehlt. Bei Anfertigung von Baumringen soll nach dem USA. P. 2083984/1932 der American Cyanamid Co. mit Buchanan β-Naphthol Verwendung finden[39]).

Unter den Karbazolderivaten fällt das 9-Methylkarbazol auf, das die Chem. Fabr. Ludw. Meyer (Wolff) als Saatguttrockenbeize vorschlägt (DRP. 553857/1931), während sich das DRP. 554737/1931 der gleichen Firma auf ebensolche Präparate aus Nitrosokarbazol und ihr Franz. P. 771866/1934 auf Saatbeizen aus Karbazol bzw. 3,6-Dinitrokarbazol, Diphenylenoxyd, Diphenyl, Phenanthren, Anthrazen, Azenaphthen, o-Diphenol usw. in organischen Lösungsmitteln (lipoidlöslich, außer Azeton und Essigäthern) bezieht. Die DRP. 552104/1931, 571929/1931 und das USA. P. 2075359/1930 werden an anderen Stellen berücksichtigt.

Partiell oxydierte aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Naphthene bringen die USA. P. 1826065/1926, 2011765/1929 von Byrnes, Fulton und Inman in Vorschlag, während sich die Alox Chemical Corp. mit Burwell[40]) für die Alkalisalze solcher Oxydationsprodukte einsetzt, die aus Petroleumkohlenwasserstoffen bei etwa 150° und Drucken zwischen 75 und 175 kg/cm² erhalten werden (Brit. P. 429185/1933; USA. P. 1955052/1933; Can. P. 342933/1933). Siehe oben Fettsäuren.

Das DRP. 564018/1931 der I. G. (Steindorff, Pfaff, Krämer, Kern) betrifft Insektizide bzw. Fliegenmittel aus Urethanen (z. B. Phenylurethan) mit Karbaminsäureisopropylestern oder dgl. Buckardt[41]) berichtet über Furfurol-Petroleum. Im Brit. P. 388007/1931 beschreibt de Wiczwinszky über Furfurol- oder Furfuramid-Nagetiermittel. Die Standard Oil Co. (Adams, Mc Nulty) verwendet Ester der Brenzschleimsäure (USA. P. 1942892/1931).

---

[35]) Granett, J. econ. Entomol. **33**, 566 (1940).

[36]) Allgemein vgl.: Franz. P. 733563/1932, 789295/1935; Ital. P. 318962/1934, 372221/1937.

[37]) Feytaud, de Lapparent, Bull. Inst. Pin [3] **1936**, 156, über Terpene im allgemeinen.

[38]) Pepper, New Jersey agric. Exp. Stat. Circular 377 (1938).

[39]) Siehe auch Woodside, Virginia Fruit **25**, Nr. 2, 12 (1937).

[40]) Burwell, USA. P. 2100469/1934.

[41]) Buckardt, J. Amer. Soc. Agron. **28**, 437 (1936).

aktionsprodukt aus Furfurol und β-Naphthyl-ann nach Angaben von Goodhue in den .. 2146257—258/1938 als Haftmittel dienen. benutzt Furfurol und Rhodanammonium als zid (USA. P. 2173236/1937).

thylzellulose wird nach verschiedenen Pa-ler I. G. mit Seidel und Kircher zum Frisch- von Schnittblumen (DRP. 554512/1930; z. P. 157860/1931; Franz. P. 728825/1931) emäß USA. P. 2177589/1939 der Winthrop cal Co. (Herzig, Kükenthal) als Träger-z in Nagetiermitteln gebraucht.

ährend einige der mannigfachen Benutzungs-keiten für Anthrazenöle im Abschnitt B mit-hen werden, mögen die Patente über Anthra-bst und Verwandtes an dieser Stelle ihren Platz Außer in dem bereits weiter oben erwähnten P. 771866/1934 hat sich die Chem. Fabrik Meyer (Wolff) im DRP. 585095 eine andere dung für Anthrazen bzw. Anthrazenrückstände var zum Frost-Räucherschutz von Weinbergen en lassen. Die Standard Oil Co. (Voorhees) det gemäß USA. P. 2011428/1931 die Zer-g lichtempfindlicher Schädlingsmittel durch von Aminoanthrachinon (oder -anthrazen), 4-Toluidoanthrachinon. Das DRP. 661953/1935 hering A. G. (Görnitz, Schotte) beschreibt izide aus Anthranol bzw. seinen Substitutions-kten (1,8-Dioxyanthranol usw.). Berkman, schinow und Gurdshi benutzen als Saatgut-die Eisen-, Quecksilber- oder Zinksalze von ertem Rohanthrazen (Anthrazen- oder Schwer-ter Umständen nach Kondensation mit Form-d oder Chlorschwefel (Russ. P. 55849/1936). enzol soll nach Speyer[42]) gegen Kartoffel-virksam sein. Benzoldämpfe schützen Tabak vor lingen (Mc Donald[43]); Wolf, Pinckard, Dar-Mc Lean, Gross). Ein Bodendesinfektions-von Haunschild besteht aus Toluol und mikroben-Nährstoffen, wie Fischmehl oder rdung (Schweiz. P. 161849/1932). Ungezieferr stellt Nier aus Naphthalin mit 3 Proz. Niko-r (DRP. 587853/1932), während Renard als izid Naphthalin mit Tabakstaub verwendet P. 1941055/1931). Price emulgiert Naphtha-Öl (USA. P. 1947169/1930). Sebastian be-sich der Alkali-Aralkylnaphthalinsulfonate z. P. 737963/1931). Fortunato trägt Naph-pulver in Mineralöle ein (Ital. P. 287297/1930). zow und Tschebotarew bekämpft Tierläuse s Steinkohlenstaub und Naphthalin (Russ. P. /1933). Kaysing beschreibt im DRP. 642493/ Teeröl-Naphthalin-Mittel. Die Du Pont-pe (Arnold) schlägt die Alkalisalze der Alkyl-halinsulfosäure als Netzmittel vor (USA. P. 074/1935). Das Boyce Thompson Inst. for t Research (Hartzell, Wilcoxon, Youden) sich für Naphthalin als Begasungsmittel ein . P. 2129275/1934).

Diphenylmethan oder Alkylhomologe betrifft USA. P. 2005797/1931 der American Cyan-l Co. (Moore). Diphenyl, Diphenylenoxyd und Phenanthren führt auch das schon oben berücksichtigte Franz. P. 771866/1934 auf. Die Rubber Service Laborat. Co. (Sibley) stellt im USA. P. 2010443/1933 Alkali- oder Erdalkalisalze von Reaktionsprodukten aliphatischer Alkohole (n-Butyl- oder Benzylalkohol usw.) mit oxysubstituierten Diarylen (Oxydiphenyl, -dinaphthyl usw.) unter Schutz. Das USA. P. 2028043/1934 (Britton, Martin) der Dow Chemical Co. bezieht sich auf p-Oxydiphenyldimethylmethan aus Phenol, Aluminiumchlorid und Phenylchlorpropan bei 40°, während das USA. P. 2044010/1934 (Mills) der gleichen Firma Mittel aus Petroleumfraktionen, Pentachlorverbindungen von Diphenyl oder Diphenyloxyd und Alkalikaseinat zum Gegenstand hat. Das Russ. P. 54012/1938 von Nautschni institut udobrenii i insektof., Sorochowitsch, Wolfson und Pokrowski beschreibt 2,2′-Dioxydiphenyl. Polyphenylverbindungen (Diphenyl, Dinaphthyl usw.) sind gemäß USA. P. 2164328/1934 der Monsanto Chemical Co. (Hay) Holzschutzmittel. Von Oxyphenylhydrazinen sind diejenigen am wirksamsten, bei denen die Oxygruppe in Ortho- oder Parastellung zur Hydrazingruppe steht (USA. P. 2054062/1935: Winthrop Chem. Co. Inc., Bonrath, Urbschat). Die I. G. empfiehlt im Österr. P. 148160/1935 bzw. dem Franz. P. 805545/1936 Oxyphenylhydrazine als Saatgutbeizen. Kilgore[45]) will Ester von α, α-disubstituierten α-Karboxyldihydro-γ-Pyron verwenden (USA. P. 2070603/1936). Claborn und Smith stellen im USA. P. 2175109/1937 Nitro-, Amino- und Halogenderivate des Fluorens unter Schutz. Das Franz. P. 820684/1937, das Ital. P. 352442/1937 sowie das Belg. P. 421128/1937 der Standard Oil Co. of California haben Spritzmittel aus aliphatischen Olefinen zum Gegenstand.

Auch polymerisierten Körpern hat man Aufmerksamkeit geschenkt. So stellt die Standard Oil Co. mit Gerhard (USA. P. 2051840/1935) und Winning (USA. P. 2015739/1933) Baumwachs u. a. aus Polymerisationsprodukten von Isobutylen, Isohexen, Zyklohexen, Butadien od. dgl. oder aus Paraffinwachs, Rohpetroleum usw. her, während die Standard Oil Co. of California mit Anderson Mineralöldestillate mit hydriertem Kautschuk, polymerisiertem Isobutylen od. dgl. mischt (USA. P. 2155630/1935). Die Du Pont-Gruppe (Ressler) geht von Nikotinsulfat mit Polyvinylalkohol usw. aus (USA. P. 2098836/1936). Das Brit. P. 489494/1937 der I. G. erstreckt sich auf Insektenleime aus polymerisiertem Isobutylen (Mol.-Gew. etwa 20000), während ihr USA. P. 2180081/1934 (Müller-Cunradi, Otto, Daniel, Warner) Baumwachse aus derartigen Polymeren schildert. Oxyde ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit einigen Mehrfachbindungen (Butadienmonoxyd usw.) bilden den Inhalt des Can. P. 374895/1936 der Shell Development Co. (van Peski, Hoeffelmann).

Säureester von Zyanhydrinen (Benzoesäureester von Azetonzyanhydrin, Krotonaldehydzyanhydrin usw.) sind laut Angaben der I. G. im DRP. 583344/1932 (Meisenburg, Kükenthal) sowie im Schweiz. P. 169041/1933 als Insektizide wirksam. Die Bayer. Stickstoffwerke A. G. will den Kartoffelkäfer mit Kalkstickstoff, Zyanamid oder seinen Salzen

[42]) Speyer, Z. Pflanzenkrankh. (Pflanzenpfl.) Pflanzenschutz **46**, 411 (1936).

[43]) Mc Donald, J. Dep. Agric. Victoria **35**, 157).

[44]) Phytopathology **29**, 103 (1939); **30**, 213 (1940).

[45]) Kilgore Development Co. (Ford), USA. P. 2138540/1936: Butylester der α, α-Dimethyldihydro-γ-pyron-α′-carbonsäure.

bekämpfen (Franz. P. 821090/1927). Wallace (Schechter, Haller) verspricht sich gute Erfolge von 1,2-Dizyanbenzol (USA. P. 2200564/1939).

Nach Casaburi lassen sich synthetische Gerbstoffe als Saatgutbeizen verwenden (Brit. P. 386694/1931). Kalzium-Kaseinat[46]) kann als Haftmittel dienen (Soc. Nouvelle des Etablissem. Silvestre: Franz. P. 728252/1931). Das USA. P. 2056238/1934 der California Spray-Chem. Corp. (Volck) stellt Insektizide aus Kaliumoleatlösung, Petroleumsulfonaten und Kasein her. Mit Glukamin, sulfonierten Fischölen od. dgl. emulgiertes Lezithin kann als Kontaktinsektizid dienen (Grasselli Chem. Co., Bousquet: USA. P. 2006227/1932). Albumine sind nach dem USA. P. 2162905—906/1936 von Allison gute Trägerstoffe für Pflanzenschädlings-Spritzmittel. Die Chem. Fabrik Grünau A. G. (Raupp) bringt Kondensationserzeugnisse aus höhermolekularen Eiweißspaltprodukten mit Fett- oder Harzsäuren in Vorschlag (DRP. 690117/1938).

Auch das Gebiet der Äther ist mit einigen Patenten vertreten. So versetzt die Standard Oil Development Co. (Buc) Rotenon in viskosen Petroleumölen mit Arylalkyläthern (USA. P. 2042296/1931). Die Derris Inc. (Wotherspoon) verwendet Derris in alkylierten Phenoläthern (USA. P. 2058200/1932). Die Dow Chemical Co. (Coleman, Zemba) spricht in ihren USA. P. 2130525/1937, 2158957—958/1937, 2158959—960/1939 von Oxyalkyläthern tertiärer Alkylphenole usw., während sich das Brit. P. 493465/1937 der I. G. auf Resorzinmonoalkyläther bezieht. Ein Wurmmittel für Schafe besteht nach Bazley's Austr. P. 23091/1935 aus Natriumresinatlösung mit Phenolen, Kresolen od. dgl.; oxäthylierte Harze sind gemäß den DRP. 662364, 663688/1936 der I. G. (Pfaff, Erlenbach) gute Haftfähigkeitserhöher. Die Monoalkylsulfate sind nach dem Austr. P. 100102/1936 der N. V. de Bataafsche Petrol. Mij. (van Peski) wirksame Netz- und Emulgiermittel.

Vivian und Haller (USA. P. 2094831, 2095939—941, 2096414/1936, 2110896—897, 2111879/1936, 2173386/1939) bauen Insektizide auf Grundlage von Azobenzolen mit mindestens einer Halogen- oder Nitrogruppe und außerdem mit einer oder mit mehreren (OH)-, Amino-, Methylgruppen usw., von Phenylazokresolen od. dgl. sowie von Hydrazobenzolen od. dgl. auf. Die I. G. hat sich im Brit. P. 493764/1937 und dem Holl. P. 46187/1937 solche Diazoniumverbindungen (p-Nitrophenyldiazoaminobenzol, Phenyldiazopiperidin usw.) schützen lassen, die frei von Sulfonsäure- oder Karboxylgruppen sind. Schaffer und Haller empfehlen Insektizide aus Dialkylacridan (USA. P. 2099826/1937). Die American Cyanamid Co. (Wittwer, Beakes) beschreibt Diarylguanidine (Can. P. 379864/1934), die Corn Products Refining Co. aromatische bzw. aliphatische Glukoside (Methylglukosid; Franz. P. 842307/1938). Nach dem USA. P. 2178607/1932 der Sharp & Dohme Inc. (Read) sind Alkylguajakole wirksam, während Guajakholzessenz mit Ölen zum Schutz von Geweben dienen soll (Nestler: Belg. P. 434532/1939).

[46]) Vgl. auch das oben bereits zitierte USA. P. 2044010/1934.

Das Franz. P. 802508 mit Zusatz 48395/1937 der Deutschen Hydrierwerke A. G. bezieht sich allgemein auf verätherte oder veresterte Oxyverbindungen mit mindestens einem höheren aliphatischen Rest im Molekül. Die Imp. Chem. Industries (Martin) schlagen Methanol-Dämpfe als Bekämpfungsmittel vor (Austr. P. 104103/1937; Brit. P. 485078, 490594/1936). Die Soc. Sep vermischt Gurjunbalsam mit neutralisiertem Türkischrotöl. Nach Angaben von H. Mack Nachf. wird Schwefel oder Arsen-, Antimon- oder Selensulfid zusammen mit Ölseife, Fettalkoholsulfonat od. dgl. in zykloaliphatischen Aminen oder Benzylbasen usw. gelöst (Franz. P. 830682/1937). Die I. G. verspricht sich von Zimtalkohol bzw. seinen Estern oder Äthern gute Wirkungen (Brit. P. 488519/1937). Rose und Haller verarbeiten Pentaerythritderivate (z. B. Bromid) auf Insektizide (USA. P. 2140481/1938). Harris setzt sich für Nikotinsalze von teilweise mit Fettsäuren veresterten mehrwertigen, aliphatischen Alkoholen, wie Kokosnußölsäureester, ein (USA. P. 2134917/1935). Die Tide Water Associated Oil Co. (Kaufmann) geht von Additionsprodukten eines Oxybenzols (Phenol, Kresol) und einer ungesättigten Fettsäure (Ölsäure) aus (USA. P. 2154850/1937). Nach dem USA. P. 2132013/1934 der Union Oil Co. of California (Blount) sind Rotenon-oxim, -hydrazon usw. besonders geeignet. Die N. V. Chem. Fabr. Servo, Rozenbroek mischt sulfonierte Borsäure- oder Phosphorigsäureester mit organischen Oxyverbindungen (Alkohole) höheren Molekulargewichts (Brit. P. 501801, 501821/1937). Die Hammond Paint and Chem. Co. (Faloon) setzt Pyrethrum- oder Derrispräparaten zwecks Oxydationsverhütung Phenole, Naphthole, Naphthylamine usw. zu (USA.P. 2144366—367/1933, 2144368—369/1938), während die Kilgore Development Co. (Kilgore) durch Enole (wie Mesityloxydoxalattetrahydrofurfurylester) stabilisiert (USA. P. 2158724/1936). Die N. V. de Bataafsche Petrol. Mij. hat sich Oxyde von aliphatischen, aromatischen oder gemischten Kohlenwasserstoffen allgemein schützen lassen (Franz. P. 812749/1936).

Der Abschnitt A mag mit der Zitierung der Veröffentlichung von Mc Govran, Cassil und Mayer[47]) abgeschlossen sein, die, obgleich sich nur auf Pariser Grün gegen den mexikanischen Bohnenkäfer beziehend, doch von ganz allgemeiner Bedeutung ist, weil sie die Bedeutung der Teilchengröße (bis zum kolloiden Charakter) von Staub- und Spritzmitteln zwingend belegt. Bei 1,1 μ Teilchengröße sind Giftigkeit und Abwehrkraft gut, bei 12 μ schon bedeutend geringer und bei 22 μ nur noch schwach!

Ein II. Teil folgt.

[47]) Mc Govran, Cassil und Mayer, J. econ. Entomol. **33**, 525 (1940).

Berichtigung.

In der Arbeit: „Hellmut Kauffmann, Zur Kenntnis der Burton'schen Regel bei positiven Hydrosolen", Kolloid-Z. **92**, 343 (1940) ist bei der Beschriftung der Kurven in Fig. 1a ein Fehler unterlaufen. Es muß heißen: statt K_2SO_4 — $BaCl_2$ und statt $K_3Fe(CN)_6$ — $KAl(SO_4)_2$.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
schrift für Anmeldungen und ereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Januar 1941

Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Die Mitgliedsbeiträge für 1941

ist jetzt fällig. Sie betragen wiederum

RM 3.— für Einzelmitglieder,
„ 1.50 für nichtpromovierte Studenten und akademische Assistenten,
„ 10.— für Firmen und Institute.

wir bitten, soweit nicht bereits geschehen, um alsbaldige Überweisung auf das Postscheckkonto der Kolloid-Gesellschaft e. V., beim Postscheckamt Dresden Nr. 34760.

Ausländer zahlen der Einfachheit halber am besten für mehrere Jahre im voraus, und zwar durch Postanweisung, durch Bankscheck oder in Banknoten in der Währung ihres Landes (umgerechnet zum amtlichen Kurs) direkt an den Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Nach Eingang des Beitrages wird die quittierte Mitgliedskarte zugesandt.

Mitglieder, die noch einen Beitragsrückstand haben, also noch nicht im Besitz der Mitgliedskarte für 1940 sind, bitten wir, diesen jetzt sofort mit auszugleichen.

Beiträge, die nicht umgehend am Anfang des Jahres 1941 eingehen, werden zuzüglich Spesen durch Postnachnahme eingezogen. —

Bei dieser Gelegenheit bitten wir unsere Mitglieder auch wieder darum, uns Änderungen ihrer Anschrift stets unverzüglich mitzuteilen.

Neu-Aufnahmen

Durch Th. Steinkopff und H. Erbring:

Schumacher, Prof. Dr. Hans-Joachim, Institut für Physikalische Chemie der Universität, Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Str. 6.

Tagesnachrichten

Berlin. Der Fachausschuß für Staubtechnik des VDI. im NSBDT. veranstaltete im Ingenieurhaus, Berlin NW 7, Hermann-Göring-Str. 27, eine wissenschaftliche Arbeitstagung, auf der die Ergebnisse der Erforschung kolloider Systeme und ihre praktische Anwendung bei der Staub- und Nebelabscheidung von maßgebenden Fachleuten behandelt wurden.

Prof. Dr. A. Fry, Direktor des Instituts für Wehrmetallurgie an der Technischen Hochschule Berlin und Leiter der Abteilung Metallkunde der Chemisch-Technischen Reichsanstalt, wurde zum Dekan der Wehrtechnischen Fakultät der Technischen Hochschule als Nachfolger von General K. Becker ernannt.

Prof. Dr. O. Haehnel, Oberpostrat im Reichspostzentralamt und Leiter des Chemischen Laboratoriums der Reichspost, Berlin, wurde zum außerplanmäßigen Professor für angewandte Chemie an der Technischen Hochschule Berlin ernannt.

Prof. Dr. P. A. Thiessen, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, wurde das Kriegsverdienstkreuz verliehen.

Bromberg. Eine Reichsforschungsanstalt für Landwirtschaft wurde in Bromberg errichtet. Sie gliedert sich in ein Institut für Tierhaltung, ein Institut für Acker- und Pflanzenbau einschließlich Bodenkunde, ein Institut für Futterbau und ein Institut für Arbeitstechnik und Betriebswirtschaft. Prof. Dr. Dietrich führt neben dem Institut für Tierhaltung die gesamte Verwaltung der Anstalt.

Budapest (Ungarn). Prof. Dr. G. Zemplén, Budapest, wurde die Hofmann-Plakette verliehen,

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

anläßlich seines Vortrages am 7. Dezember 1940 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft über „Neuere Ergebnisse der Kohlenhydratforschung".

Darmstadt. Der a. o. Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, wurde zum o. Professor in der Fakultät für Naturwissenschaften und Ergänzungsfächer ernannt; gleichzeitig wurde ihm der Lehrstuhl für Physikalische Chemie übertragen.

Dresden. Dr.-Ing. habil. E. Buchholz, Technische Hochschule Dresden, wurde unter Zuweisung an die Fakultät für Allgemeine Wissenschaften zum Dozenten für reine und angewandte Kolloidchemie ernannt.

Erlangen. Prof. Dr. R. Pummerer, Vorstand des Chemischen Laboratoriums der Universität Erlangen, wurde zum Mitglied der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München ernannt.

Freiberg i. Sa. Die Bergakademie Freiberg bestand am 13. November 1940 175 Jahre.

Gersau (Schweiz). Dr. Ch. Schweizer, Gersau, wurde an Stelle des zurückgetretenen Dr. A. Ebert, Basel, zum Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes gewählt.

Göteborg (Schweden). Dr. Dr. phil. h. c. J. A. Hedvall, Prof. für chemische Technologie an der Technischen Hochschule Göteborg, wurde für seine Untersuchungen über Reaktionen von Kristallen mit gestörten Gittern die Hälfte des Björkén-Preises verliehen.

Göttingen. Dr. phil. habil. W. John wurde zum Dozenten für Chemie ernannt, unter Zuweisung an die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Göttingen.

Halle a. S. Dr. rer. nat. habil. H. Dunken, Halle, wurde zum Dozenten für Physikalische und Allgemeine Chemie ernannt.

Heidelberg. Geheimrat Dr. h. c. H. Schmitz, Heidelberg, M. d. R., Vorsitzer des Vorstandes der I. G. Farbenindustrie A.-G., Wehrwirtschaftsführer, beging am 1. Januar 1941 seinen 60. Geburtstag.

Karlsruhe i. B. Die Staatliche Chemisch-technische Prüfungs- und Versuchsanstalt an der Technischen Hochschule Karlsruhe besteht 60 Jahre.

Leipzig. Dr. H. Köpp, Betriebsleiter der Vasenol-Werke Dr. Arthur Köpp K.-G., Leipzig, wurde zum Leiter des Fachamtes Chemie in der Deutschen Arbeitsfront bestellt.

Die Homöopathische Central-Apotheke Dr. Willmar Schwabe in Leipzig bestand am 1. Januar 1941 75 Jahre.

Marburg a. d. L. Die Errichtung eines immun-biologischen Forschungsinstitutes wurde anläßlich der Marburger Behringfeier verkündet. Das neue Institut für experimentelle Therapie E. v. Behring steht nicht nur deutschen, sondern auch ausländischen Forschern offen.

München. Dr.-Ing. L. Stuckert, Technische Hochschule München, wurde beauftragt, in der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften die chemische Technologie der Silikate in Vorlesungen zu vertreten.

Prof. Dr. W. Gerlach, München, wurde zum Mitglied der Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle ernannt.

Dr. habil. Hermann Lux wurde zum Dozenten für anorganische, allgemeine und analytische Chemie an der Technischen Hochschule München ernannt.

Prag. Ing. Dr. J. Vondrák, Prag, hat die Leitung des Forschungsinstitutes der Zuckerindustrie für Böhmen und Mähren übernommen.

Riga (U.d.S.S.R.). Dr. chem. Bruno Jirgensons, wurde zum o. Professor der allgemeinen Chemie an der Universität Riga ernannt (anorganische, organische und physikalische Chemie für Nichtchemiker).

Tübingen. Dr. W. Theilacker, Doz. für Chemie an der Universität Tübingen, wurde zum außerplanmäßigen Professor ernannt.

Wien. Priv.-Doz. Dr. techn. A. Bruk!, Technische Hochschule Wien (physikalische Chemie), wurde zum außerplanmäßigen Professor in der Fakultät für Naturwissenschaften und Ergänzungsfächer ernannt.

Würzburg. Dr. F. Gottwald Fischer, Ordinarius für Chemie an der Universität Würzburg, wurde zum ordentlichen Mitglied der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München ernannt.

MEMBRANFILTER

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für

Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Lehrbuch der organischen Chemie

Von Dr. **W. Langenbeck,** o. Professor und Direktor des Instituts für organische Chemie an der Technischen Hochschule Dresden. 2., verbesserte und ergänzte Auflage. XV, 537 S., mit 5 Abb. (1940). Geb. RM 15.—

Ein Urteil über die erste Auflage:

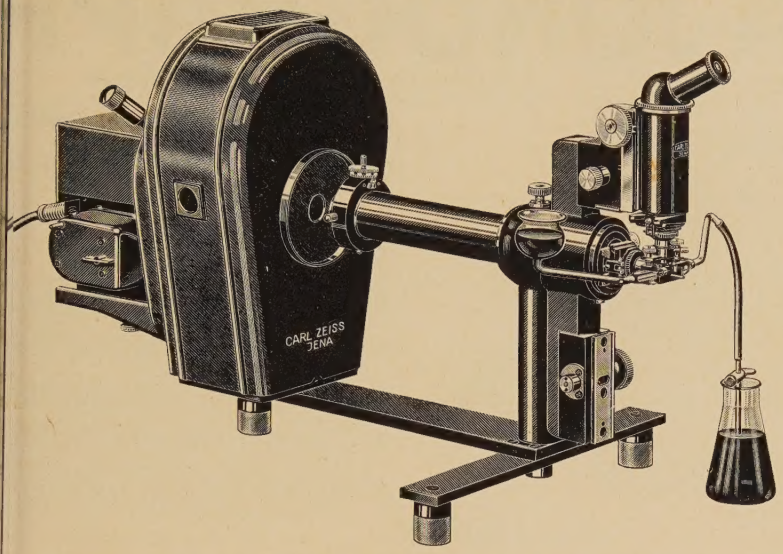
Der Aufbau der ganzen Darstellung ist ein glücklicher zu nennen. . . . Ich zweifle nicht daran, daß das Lehrbuch von Langenbeck seinen Weg machen wird. Als Einführung steht es an erster Stelle. *E. Abderhalden in: Fermentforschung*

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie

Von Dr. **H. Ulich,** o. Professor für physikalische Chemie und Leiter des Instituts für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen. Unter Mitarbeit von Dr. habil. K. Cruse, Assistent am Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen. 2., veränderte und ergänzte Auflage. XVI, 324 S., mit 79 Abb. (1940). Geb. RM 12.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

ZEISS SPALT-ULTRAMIKROSKOP



für flüssige und feste Kolloide, Rauch- und Nebeluntersuchungen.

Hohe Lichtstärke,

symmetrischer Spalt,

Beobachtungstubus vertikal und horizontal verwendbar.

Mikroskope und mikroskopische Nebenapparate für alle Sonderaufgaben.

DRUCKSCHRIFTEN UND AUSKÜNFTE DURCH:

CARL ZEISS—JENA—BERLIN CARL ZEISS JENA **HAMBURG — KÖLN — WIEN**

Wir suchen für unser Forschungslaboratorium für sofort oder später einen

Kolloidchemiker

bzw.

Physikochemiker

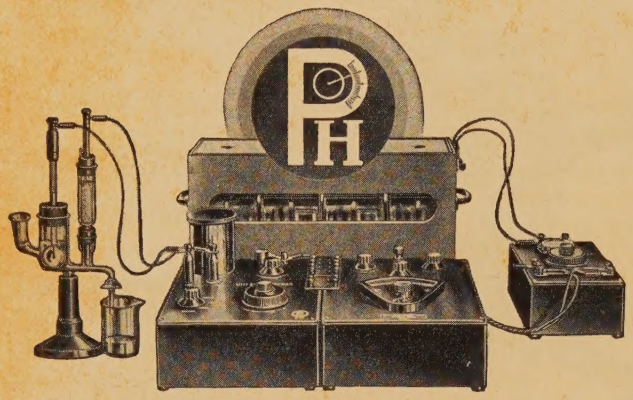
mit abgeschlossener Hochschulausbildung für Arbeiten auf pharmazeutischem Gebiet

Bewerbungen mit lückenlosem Lebenslauf und Lichtbild erbeten an

Chemische Fabrik von Heyden A.-G.

Personal - Abteilung, Radebeul - Dresden

ULTRA-JONOGRAPH



für p_H-, Säure- und Alkaligrade-Messung in allen Laboratorien universell verwendbar für Einzel- und Serienmessungen, Titrationen, Dauerkontrollen, registrierend und signalgebend, mit sämtlichen Elektrodenarten und für alle Lösungen.

Listen senden

F. & M. LAUTENSCHLÄGER

München 15, Lindwurmstraße 29—31

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Einbanddecken

für den soeben abgeschlossenen Band **92/93** der „Kolloid-Zeitschrift" sowie für frühere Bände können Sie zum Preise von RM 2.— durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** beziehen.

Verleger: Akad. Verlagsgesellschaft, m. b. H., Leipzig — G. E. Stechert & Co., New York — Nicola Zanichelli, Bologna — Ruiz Hermanos, Madrid — Friedrich Kilian's Nachf., Budapest — F. Rouge & Cie., Lausanne — The Maruzen Company, Tokyo

1941 „SCIENTIA" 35 Jahr

Internationale Zeitschrift für Wissenschaftliche Synthese

Erscheint monatlich (jedes Heft 100 bis 120 Seiten)

Schriftleiter:
G. B. Bonino - F. Bottazzi - G. Bruni - A. Palatini - F. Severi
Generalsekretär: **Dokt. Paolo Bonetti**

ist die einzige Zeitschrift mit einem wahrhaft internationalen Mitarbeiterstab;

ist die einzige Zeitschrift für Synthese und Vereinheitlichung des Wissens, die in ihren Beiträgen die neuesten und wesentlichsten Probleme aller Wissensgebiete behandelt: von der wissenschaftlichen Philosophie, Geschichte der Wissenschaften, dem wissenschaftlichen Unterricht und Fortschritt, der Mathematik, Astronomie, Geologie, Physik, Chemie, Biologie und Physiologie, bis zur Psychologie, der Religionsgeschichte, Anthropologie, den Sprachwissenschaften usw.; sie bringt Abhandlungen, die mitunter die Bedeutung von wissenschaftlichen Untersuchungen haben, wie z. B. über den Beitrag der einzelnen Völker zum Fortschritt der Wissenschaften, über Determinismus, wichtige physikalische und chemische Probleme wie die Relativitätstheorie, Atom- und Strahlungsphysik und Vitalismus. „Scientia" unterrichtet über alle wichtigen Probleme, die die wissenschaftlichen und geistigen Kreise in der ganzen Welt bewegen.

ist die einzige Zeitschrift die sich rühmen kann, unter ihren Mitarbeitern die berühmtesten Gelehrten in der ganzen Welt zu besitzen.

Die Artikel werden in der Sprache ihrer Verfasser veröffentlicht und **in jedem Hefte befindet sich ein Supplement, das die französische Uebersetzung aller nichtfranzösischen Artikel enthält. Die Zeitschrift ist also auch denjenigen, die nur die französische Sprache kennen, vollständig zugänglich.** (*Verlangen Sie vom Generalsekretär der «Scientia» in Mailand ein Probeheft unentgeltlich, unter Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken zur Deckung der Versandspesen.*)

ABONNEMENTSPREIS: Deutschland RM 30.—

Besonders niedrige Preise f. Abonnements auf mehrere Jahre

Auskünfte bei **„SCIENTIA"** Via A. De Togni, 23 Mailand (Italien)

Reagenzien Feinchemikalien und wissenschaftliche Präparate

liefert seit 75 Jahren in größter Reinheit

Dr. Theodor Schuchardt G.m.b.H., Chemische Fabrik, Görlitz

Telegramm-Adresse: Schuchardt Görlitz

Emil Passburg und Berthold Block

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

Peter Lennéstraße 36

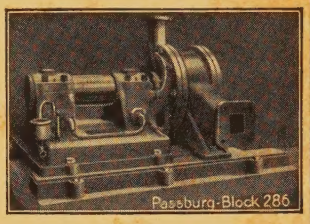
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu kristallisieren, einzudampfen, zu trocknen, zu imprägnieren, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



Kolloidmühle mit Riemenantrieb

Potentiometer zur elektrometrischen p_H- und r_H-Bestimmung, Leitfähigkeitsmessung und -titration. p_H-Registrieranlagen. Komparatoren zur kolorimetrischen p_H-Bestimmung, Duboscq-Kolorimeter, Polarimeter, Elektrophorese-Apparat n. Tiselius, Polarograph, Vitaminometer usw. Verlangen Sie Druckschrift 10 kol.

Hellige Photozellen-Kolorimeter

für direkten Netzanschluß zur Messung der Lichtabsorption von farb. Lösungen, zur Bestimmung ihrer Konzentration bei quantitativen Analysen, zur p_H-Messung, Farbbestimmung, Trübungsmessung, Messung der Lichtdurchlässigkeit, Absorption oder Farbe von festen Stoffen und zur Beurteilung von Emulsionen. Durchfluß-Kolorimeter zur laufenden Kontrolle der Absorption von Flüssigkeiten, zur Kontrolle des Roh- und Abwassers, zur laufenden p_H-Registrierung mit Signalgabe bei kurvenmäßiger Aufzeichnung der p_H-Änderungen.

F. HELLIGE & CO
FREIBURG i. B

Selbsttätiger

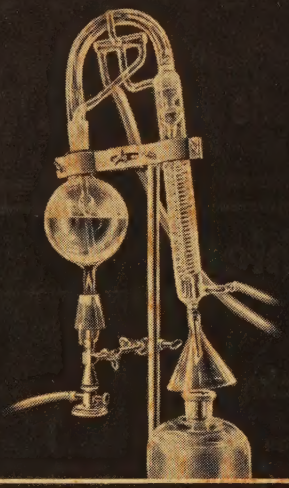
Wasserdestillations-Apparat

nach Dr. Stadler, DRGM

aus

JENAer Geräteglas 20

im Pendelhalter drehbar aufgehängt

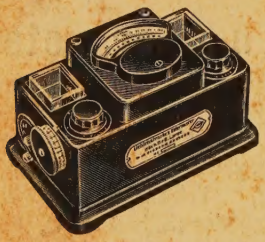


SCHOTT & GEN. JENA

Bitte Druckschrift 5961 anfordern vom

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18

Fernruf: 85 08 88

Immersions-Ultra-Mikroskop

nach

Prof. Zsigmondy

zur ultramikroskopischen Untersuchung von kolloidalen Lösungen, mit Zusatzeinrichtung für Untersuchung fester Körper. Verlangen Sie unverbindlich aufklärende Druckschrift 234

R. Winkel G. m. b. H.

Göttingen 20

Gegr. 1857

Diesem Heft liegen 3 Prospekte bei: von der Verlagsbuchhandlung Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, über Böning, Elektrische Isolierstoffe; — von der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden, über Richter, Grundriß der Farbenlehre der Gegenwart und Ziegelmayer, Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen, 2. Aufl.